

Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs):
Mechanochemische Synthesen
Charakterisierung der Strukturen und Eigenschaften
Anwendungspotentiale

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Maria Klimakow

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Stefan Hecht, PhD

Gutachter:

- 1) Prof. Dr. Klaus Rademann
- 2) Prof. Dr. Ulrich Panne

eingereicht am: 02.05.2013

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2013

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden das Potential der mechanochemischen Synthesemethode zur Herstellung von metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) vorgestellt und mögliche Anwendungsgebiete aufgezeigt. Im Forschungsfokus bezüglich schnellerer und effizienterer Darstellungsmethoden ist die Mechanochemie eine aussichtsreiche Alternative. Die Feststoff-Reaktion ist ohne die Verwendung von Lösungsmitteln durchführbar, zeichnet sich durch verkürzte Reaktionszeiten und quantitativen Eduktumsatz aus und gilt somit als Green Chemistry-Methode, die stetig wachsende Bedeutung erlangt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass über die mechanochemische Synthese metallorganische Verbindungen in allen Dimensionalitäten herstellbar sind. Die Reaktionsparameter sind auf die Herstellung isostruktureller und strukturanaloger Verbindungen übertragbar. Es wurden Synthesebedingungen identifiziert, die die Produktbildung beeinflussen, so dass ihre Kontrolle zur gezielten Herstellung verschiedener Verbindungen diene. Des Weiteren wurden Reaktionsparameter ermittelt, die einen Einfluss auf die Eigenschaften des Produkts ausüben. Im Hinblick auf eine größtmögliche spezifische Oberfläche wurde die Synthese optimiert und eine postsynthetische Aktivierungsprozedur entwickelt, die gemeinsam in einer verbesserten Gasadsorptionskapazität resultieren und auf andere Verbindungen übertragbar sind.

Die Ergebnisse zur Gasspeicherung zeigen ein erstes Anwendungspotential für mechanochemisch synthetisierte MOFs auf, die als feine Pulver mit vergrößerter Oberfläche erhalten werden. Weiterhin wurde die Einlagerung von Solvensmolekülen in die Poren eines MOFs untersucht. Dabei zeigte sich, dass das MOF seine Gitterparameter an die jeweiligen Gastmoleküle anpasst. Das Potential zur Interkalation von Feststoffen wird anhand der Einlagerung pharmazeutischer Wirkstoffmoleküle belegt. Katalytische Untersuchungen zeigen eine gute Aktivität des mechanochemisch synthetisierten Rohprodukts.

Schlagwörter:

- MOF
- mechanochemische Synthese
- Gasadsorption
- Interkalation
- Katalyse

Abstract

In this work the potential of mechanochemical synthesis to produce metal-organic frameworks (MOFs) is presented and possible applications for the materials are shown. In the focus of research regarding faster and more efficient methods of synthesis, mechanochemistry is an promising alternative. This solid-state reaction can be carried out without the use of solvent, exhibits shortened reaction times and a quantitative turnover of reactants. Therefore it is a method of green chemistry, and its importance is constantly increasing.

The results show that mechanochemical synthesis is capable of producing metal-organic compounds in all dimensionalities. The reaction conditions can be transferred to synthesize isostructural and structural analogous compounds. Parameters influencing the formation of products were identified, and their control led to a well-aimed design of various compounds. In addition, conditions influencing the properties of the product were determined. In terms of a specific surface area as large as possible, the synthesis was optimized and a postsynthetic activation was developed, together resulting in an improved capacity for gas adsorption and transferrable to other compounds.

The results concerning gas storage present one possible application of mechanochemically synthesized MOFs, that are produced as fine powders with enlarged surfaces. Furthermore, intercalation of solvent molecules in the pores of a MOF was investigated. It shows that the MOF adjusts its lattice parameters to the guest molecules. The potential to intercalate solid-state compounds is demonstrated using pharmaceutical drug molecules. Catalytic investigations show a good activity of the mechanochemically synthesized raw product.

Key words:

- MOF
- mechanochemical synthesis
- gas adsorption
- intercalation
- catalysis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Ziel der Arbeit	1
1.2	Aufbau der Arbeit	2
2	Literaturdiskussion	5
2.1	Metal-Organic Frameworks (MOFs)	5
2.1.1	Aufbau und Eigenschaften	7
2.1.2	Eigenschaften und Anwendungen	18
2.1.3	Synthese	24
2.2	Mechanochemie	25
2.2.1	Definition, Historie und Anwendungen	25
2.2.2	Vorteile der mechanochemischen Synthese	26
2.3	Mechanochemische Synthese von MOFs	26
2.3.1	Reaktionsarten	26
2.3.2	Kategorien	27
3	Materialien und Methoden	29
3.1	Präparative Methoden, Arbeitsgeräte und Chemikalien	29
3.1.1	Chemikalien	29
3.1.2	Mechanochemische Synthesen	30
3.2	Analytische Methoden und Messgeräte	33
3.2.1	Röntgenographische Verfahren	34
3.2.2	Schwingungsspektroskopie	44
3.2.3	Bildgebende Verfahren	47
3.2.4	Gasadsorption	49
3.2.5	Thermoanalyse	55
4	Mechanochemische Synthesen und Charakterisierung	57
4.1	Aufbau verschiedener Dimensionalitäten	58
4.1.1	Monomolekulare Komplexverbindungen (0d)	59
4.1.2	Kettenstrukturen (1d)	62
4.1.3	Schichtstrukturen (2d)	66
4.1.4	Netzwerkstrukturen (3d)	69
4.1.5	Vernetzung von Precursoren zu MOFs	74
4.2	Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Produktbildung .	83
4.2.1	Stöchiometrie der Edukte	84

4.2.2	Zugabe von Flüssigkeit (LAG)	90
4.2.3	Desolvatisierung	92
4.2.4	Vermahlungsart: Mühle, Mörser & Pistill	94
4.3	Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Eigenschaften eines Systems: HKUST-1	97
4.3.1	Mahlfrequenz	98
4.3.2	Reaktionszeit	100
4.3.3	Gegenion im anorganischen Edukt	104
4.3.4	Postsynthetische Aktivierung und Gasadsorption	106
4.3.5	Synthesemethode	111
4.3.6	Templat-basierte Synthese	114
4.4	Übertragbarkeit der optimierten Synthese: Gasadsorption von MOF-14 . .	116
5	Einlagerung von Solvensmolekülen	123
5.1	Verwendete Solventien	123
5.2	Solvate von Kupferisonicotinat	124
6	Einlagerung von Wirkstoffmolekülen	141
6.1	Nifedipin, Koffein, Lidocain	142
6.2	HKUST-1 als drug carrier	146
7	Anwendung als Katalysator	155
7.1	Katalysierte Dimethylcarbonatsynthese	155
7.2	HKUST-1 als Katalysator bei der DMC-Synthese	158
8	Zusammenfassung und Ausblick	165
8.1	Mechanochemische Synthesen und Charakterisierung	165
8.2	Anwendungen mechanochemisch synthetisierter MOFs	168
8.3	Ausblick	169
	Anhang	171
	Literaturverzeichnis	203
	Abbildungsverzeichnis	210
	Tabellenverzeichnis	211

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation und Ziel der Arbeit

Die Substanzklasse der metal-organic frameworks (MOFs) wurde in den letzten zwei Jahrzehnten in den Bereichen der akademischen und industriellen Forschung intensiv untersucht. Die Hybridverbindungen weisen sich durch die Verknüpfung der Eigenschaften ihrer anorganischen und organischen Komponenten aus. Dies eröffnet neuartige Anwendungsgebiete im Vergleich zu den klassischen porösen Materialien. MOFs zeichnen sich neben ihrer hohen Porosität durch ihren modularen Aufbau aus, der eine große chemische Vielseitigkeit und weitreichende Funktionalisierungsmöglichkeiten bietet. Die Herstellung von MOFs erfolgt hauptsächlich durch solvothermale Synthesen. Diese Methode ist jedoch mit vielen Nachteilen verbunden, wie z.B. lange Reaktionszeiten und geringe Ausbeuten. Deshalb besteht ein großes Forschungsbestreben bezüglich schnellerer und effizienterer Darstellungsmethoden dieser Materialien. Die mechanochemische Synthese zeichnet sich hierbei durch verkürzte Reaktionszeiten, einfache Anwendbarkeit, den Verzicht auf Lösungsmittel und einen quantitativen Eduktumsatz aus. Somit gilt diese Art von Feststoffreaktion als Green Chemistry-Methode, ein Gebiet das aufgrund einer verbesserten Umweltverträglichkeit stetig wachsende Bedeutung erlangt.

Ein Ziel dieser Arbeit war es deshalb, das Anwendungspotential der mechanochemischen Synthese zur Darstellung von MOFs aufzuzeigen. Des Weiteren soll eine nähere Charakterisierung der so hergestellten Materialien einem tieferen Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und Zusammenhängen zur Synthesemethode dienen. Eine abschließende Untersuchung möglicher Anwendungsgebiete dient dem Beleg des Potentials mechanochemisch synthetisierter MOFs. Die Teilziele sind in Abb. 1.1 formuliert.

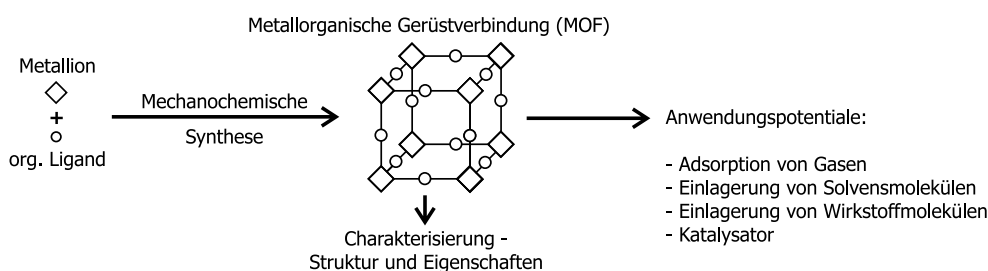


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Teilziele der Arbeit.

1.2 Aufbau der Arbeit

Nach dieser Einleitung und einer Diskussion der Literatur in Kapitel 2 folgt die Beschreibung der experimentellen Methoden und verwendeten Materialien (Kapitel 3). Im Kapitel 4 **„Mechanochemische Synthesen und Charakterisierung“** werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Es wird das Potential der Synthesemethode aufgezeigt sowie eine weitreichende Charakterisierung der Produkte unternommen. Dazu wird in Kapitel 4.1 *„Aufbau verschiedener Dimensionalitäten“* zunächst die Darstellung ausgewählter metallorganischer Systeme vorgestellt, wobei eine Klassifizierung anhand der Dimensionalität ihrer Struktur erfolgt. Durch Anwendung der mechanochemischen Synthese können je nach gewünschtem Einsatzgebiet sowohl monomolekulare Komplexverbindungen (0d) als auch metallorganische Verbindungen mit Ketten- (1d), Schicht- (2d) und Netzwerkstrukturen (3d) hergestellt werden. Zudem werden Möglichkeiten vorgestellt, niederdimensionale Verbindungen zu dreidimensional-verknüpften MOFs zu vernetzen. In dem folgenden Kapitel 4.2 *„Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Produktbildung“* erfolgt eine Untersuchung der Möglichkeiten, die Methode zur gezielten Kontrolle der Produktbildung einzusetzen. Die Untersuchungen zum Einfluss von Parametern wie Eduktstöchiometrie, Zugabe von Flüssigkeit bzw. Desolvatisierung oder auch die Art der Vermahlung (Mühle bzw. Mörser), galten dem vertieften Verständnis der mechanochemischen Synthese, damit gewünschte Produkte gezielt im Sinne einer rationalen Kontrolle zugänglich werden. Weiterhin werden in Kapitel 4.3 *„Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Eigenschaften eines Systems: HKUST-1“* bestimmte Eigenschaften für ein System anhand systematisch variiert Synthesebedingungen mittels verschiedener analytischer Techniken untersucht. Dies galt dem grundsätzlichen Verständnis über den Einfluss dieser Parameter auf die Eigenschaften und wird benötigt, um eine Optimierung der mechanochemischen Synthese zu ermöglichen. Nachdem die mechanochemische Synthese bezüglich der Parameter Mahlfrequenz der Kugelmühle, Reaktionszeit und Gegenion im anorganischen Edukt hinsichtlich einer größtmöglichen Porosität und Adsorptionskapazität des Produkts optimiert wurde, erfolgte eine Aktivierung des Materials mittels einer postsynthetischen Modifikation. Die Eigenschaften des erhaltenen Produkts werden mit denen von auf anderen Synthesemethoden hergestellten Proben verglichen. Dabei wird gezeigt, dass die mechanochemischen Produkte stark verbesserte Eigenschaften im Vergleich mit anderen Synthesemethoden aufweisen können. In Kapitel 4.4 *„Übertragbarkeit der optimierten Synthese: Gasadsorption von MOF-14“* wird gezeigt, dass sich die optimierten Syntheseparameter und Aktivierungsbedingungen auf andere Systeme übertragen lassen. Dabei wird im Sinne eines rationalen Designs bzw. Prinzipien der isoretikulären Synthese durch die Verwendung eines vergrößerten Liganden ein MOF mit einem expandierten Porendurchmesser erhalten. Unter Verwendung der optimierten Synthese lässt sich nach übertragener postsynthetischer Aktivierung ein Material mit verbesserten Gasadsorptionseigenschaften herstellen. Mit dem Kapitel 5 **„Einlagerung von Solvensmolekülen“** wird ein mögliches Anwendungsgebiet für mechanochemisch hergestellte MOFs vorgestellt. Anhand der Inklusion verschiedener Lösungsmittel zeigt sich ein breathing effect der verwendeten Struktur. Die erhaltenen Solvatstrukturen werden umfangreich charakterisiert, wobei die Möglichkeit der Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten vorgestellt wird. In Kapitel 6 **„Einlagerung von Wirkstoffmolekülen“** wird gezeigt, dass MOFs neben der Einlagerung von Gasen und Flüssigkeiten ebenfalls die Möglichkeit zur Inkulation von

Feststoffen bieten. Dies wird anhand der Einlagerung der pharmazeutischen Wirkstoffe Nifedipin, Koffein und Lidocain in HKUST-1 belegt und dokumentiert dessen Anwendungsmöglichkeit als drug carrier. In Kapitel 7 „**Anwendung als Katalysator**“ wird der Einsatz mechanochemisch synthetisierter MOFs bei der Katalyse untersucht. Anhand der Dimethylcarbonat-Synthese aus Methanol wird die Eignung von HKUST-1 als katalytisch aktives Material belegt. Weiterhin zeigt sich, dass hierbei die Verwendung des mechanochemisch synthetisierten Rohprodukts ohne weitere Aufreinigungsschritte zu einem verbesserten Umsatz führt. Abschließend erfolgt in Kapitel 8 „**Zusammenfassung und Ausblick**“ ein Resümee über die vorgestellten Ergebnisse und die daraus gewonnenen Erkenntnisse, sowie eine kurze Darstellung einiger perspektivischer Untersuchungsmöglichkeiten.

Kapitel 2

Literaturdiskussion

2.1 Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Bei der Substanzklasse der MOFs (**M**etal-**O**rganic **F**rameworks, zu Deutsch: metallorganische Gerüstverbindungen) handelt es sich um einen neuen Vertreter poröser kristalliner Hybridmaterialien. Sie bestehen sowohl aus anorganischen als auch aus organischen Komponenten. Ihr Aufbau ist modular, die anorganischen Einheiten werden durch organische Liganden zu dreidimensionalen Strukturen verknüpft. Hybridmaterialien zeichnen sich gegenüber den klassischen porösen Feststoffen, wie z.B. Zeolithen oder Kohlenstoffmaterialien, durch eine höhere chemische Vielseitigkeit und dynamische Flexibilität aus. Die organischen Liganden sind modifizierbar, demnach können durch chemische Funktionalisierung gezielt Eigenschaften in die Netzwerkstrukturen implementiert werden.

Die ersten Vertreter wurden um 1960 beschrieben und besaßen anorganische Komponenten niedriger Dimensionalität, die über die Liganden koordinativ verbrückt wurden [1–3]. Daher entwickelte sich zunächst die Bezeichnung Koordinationspolymer (engl. coordination polymer), die bis heute gebräuchlich ist [4, 5]. Nachdem Verbindungen synthetisiert wurden, deren anorganische Bestandteile höhere Dimensionalitäten bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken aufbauen konnten, wurde der Begriff metal-organic framework erstmalig 1995 von Omar Yaghi geprägt [6]. MOFs vereinen die Eigenschaften der anorganischen und organischen Bestandteile, woraus vielfältige neue Anwendungsgebiete eröffnet werden.

Es entwickelte sich ein großes akademisches und industrielles Interesse an dieser Substanzklasse [7, 8]. Eine Literaturrecherche über die Begriffe „metal-organic framework“ und „coordination polymer“ zeigt den sprunghaften Anstieg der Publikationszahlen (s. Abb. 2.1). Darüber hinaus werden auch die Akronyme PCP (porous coordination polymer), MOCN (metal-organic coordination network), mMOF (microporous MOF) oder MCP (microporous coordination polymer) zur Kennzeichnung dieser Substanzklasse verwendet.

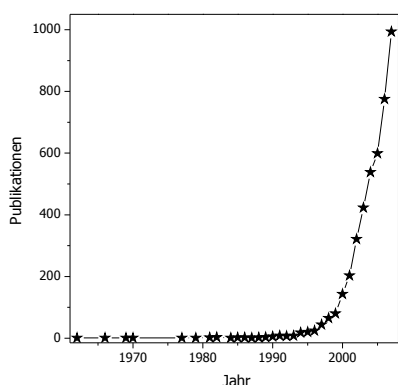


Abbildung 2.1: Anstieg der Publikationszahlen über MOFs.

Begriffsklärung: Unterteilungen und Abwandlungen

Innerhalb der letzten Jahre entstanden viele Begriffe für die modifizierten Unterarten und Spezialfälle von MOFs. Bei der Namensgebung neuer Verbindungen hat sich ähnlich den Zeolithen die Vergabe eines Buchstaben-Codes (meist das Institut), gefolgt von einer Nummerierung durchgesetzt. Beispiele sind die sehr populären Vertreter HKUST-1 (**H**ong **K**ong **U**niversity of Science and **T**echnology) [9] und die MIL-Verbindungen (**M**atériaux de l'**I**nstitut **L**avoisier) [10, 11].

Der Begriff **IRMOFs** steht für isoretikuläre (= auf dem gleichen Netz basierende) MOFs und findet Verwendung, wenn aus einer Stammverbindung durch den Einbau von Liganden mit gleicher Geometrie aber unterschiedlicher Länge oder Funktionalität modifizierte Verbindungen abgeleitet werden (s. S. 16) [12, 13].

Ein Spezialfall der MOFs sind **ZMOFs** (zeolitic metal-organic frameworks), deren Bezeichnung darauf basiert, dass sich ihre Topologie von Netzen bestimmter Zeolithe ableiten lässt [14–16]. Da sie sich durch den Einbau von Imidazol-Liganden auszeichnen, werden sie

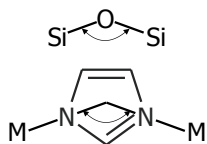


Abbildung 2.2: *Analoge Bindungswinkel in Zeolithen und ZIFs.*

auch als **ZIFs** (zeolitic imidazolate frameworks) bezeichnet [17, 18].

Um ZIFs aus Zeolithen abzuleiten, wird das tetraedrisch koordinierte Siliziumion durch ein Metallion (M) ersetzt, welches anstelle von Sauerstoffatomen von Imidazolatliganden (IM) umgeben ist (s. Abb. 2.2). Der Bindungswinkel M-IM-M in ZIFs entspricht in etwa dem Si-O-Si-Winkel von 145° , der in Zeolithen bevorzugt auftritt. Auf diese Verbindungen lässt sich ebenfalls das isoretikuläre Aufbauprinzip anwenden. Die so hergestellten Verbindungen werden deshalb als **IRZIFs** bezeichnet. Bekanntester Vertreter ist das aus 2-Methylimidazol und Zinkionen gebildete ZIF-8, welches sich durch eine sehr hohe thermische Belastbarkeit auszeichnet.

Eine interessante Abwandlung von MOFs stellen die sogenannten **COFs** (covalent organic frameworks) dar, bei denen Boronsäuren als Liganden eingesetzt werden. Das Gerüst wird ausschließlich aus einer kovalenten Verknüpfung der Elemente H, B, C, N und O gebildet. Die offenen, dreidimensionalen Gerüste sind seit 2005 bekannt [19–21]. Diese Modifikationen bergen den Vorteil, dass sie trotz der starken kovalenten Bindungen die Funktionalisierbarkeit der organischen Liganden aufweisen. Da sie keine Schwermetallionen enthalten, werden die Materialien leichter, woraus ein verbessertes Verhältnis von Masse zu Gasadsorptionskapazität resultiert. Die Verbindungen sind deshalb aussichtsreiche Kandidaten zur Anwendung als Wasserstoffspeicher [22].

Eine Erweiterung der COFs stellen die **EOFs** (elemental organic frameworks) dar. Sie sind aufgebaut aus organischen Liganden, die über kovalente Element-Kohlenstoffbindungen verknüpft werden. Anstelle von Metallatomen befindet sich in den Gerüsten Silizium [23], denkbar wären weiterhin Elemente wie Zinn oder Antimon. Die Materialien weisen sich durch eine hohe Hydrophobizität und Stabilität aus. Da sie zudem eine geringe Toxizität aufweisen, wären sie als heterogene Katalysatoren geeignet.

In der Variante der **IMOFs** (inverted MOFs) stellt die organische Komponente den Knotenpunkt des MOFs dar und ein Metallion oder eine SBU dient als deren linearer Linker [24, 25]. Dies bietet neue vielfältige Möglichkeiten für Porenfunktionalisierungen.

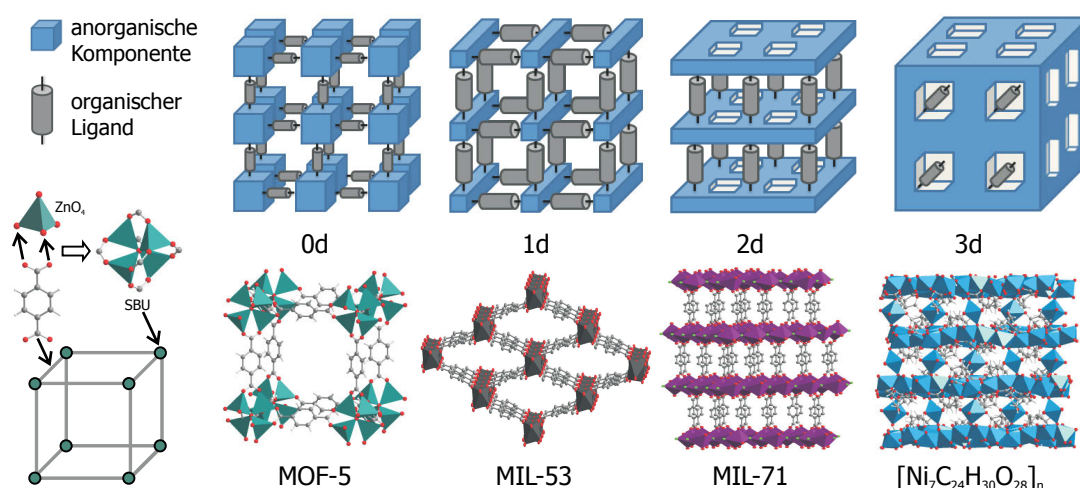


Abbildung 2.3: Hybridmaterialien mit offener Gerüststruktur lassen sich anhand der Dimensionalität der anorganischen Komponente einteilen. Schematische Darstellung des Aufbaus (oben) und entsprechende Beispiele für MOFs (unten): MOF-5 [28], MIL-53 [10], MIL-71 [29] und $[\text{Ni}_7\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{28}]_n$ [30]. Anhand von MOF-5 ist der modulare Aufbau verdeutlicht.

2.1.1 Aufbau und Eigenschaften

Anorganische Baueinheiten, SBUs, Aufbauprinzipien, Wechselwirkungen

MOFs besitzen einen modularen Aufbau, indem anorganische Komponenten über organische Linkermoleküle zu dreidimensionalen Strukturen verknüpft sind. Die **anorganischen Baueinheiten** können isolierte Metallionen, Metall-Sauerstoff-Cluster, -Ketten oder auch -Schichten sein. Anhand der Dimensionalität ihres anorganischen Gerüsts werden Hybridmaterialien mit offener Gerüststruktur in vier Klassen unterteilt (s. Abb. 2.3) [26, 27]: Der Großteil der MOFs besitzt null-dimensionale anorganische Bausteine. Metallionen oder M-O-Cluster sind dabei als Knotenpunkte (Konnektoren) zu verstehen, die mittels multitoper organischer Liganden (Linker) durch Metall-Ligand-Bindungen miteinander verknüpft werden. Die anorganischen Verknüpfungsstellen wirken dabei als Templat und bedingen die Geometrie des Gerüsts, indem sie die Liganden dirigieren. Für die meisten MOFs ist es sinnvoll, polynukleare Cluster-Untereinheiten des Netzwerkes als Knotenpunkte zu betrachten. Diese werden als **SBUs (secondary building units)** bezeichnet und sind als konzeptionelle *in situ* gebildete Einheiten zu betrachten [31–33]. Sie werden aus zwei oder mehr Metallionen gebildet, die von multidentaten Linkern (meist Carboxylate) verknüpft werden. Durch diese Fixierung erreichen die SBUs eine ausreichende Rigidität, um stabile Netzwerkstrukturen auszubilden und weisen spezifische Konnektivitäten und Geometrien auf. In Abb. 2.3 links unten ist der modulare Aufbau und das SBU-Konzept anhand des Zinkterephthalats MOF-5 verdeutlicht. Zinkionen werden über die Carboxylatgruppen von sechs Terephthalat-Anionen über ZnO_4 -Tetraeder zu einer oktaedrischen Einheit eckenverknüpft. Dieses Zink-Tetramer $[\text{Zn}_4\text{O}](\text{O}_2\text{C})_6$ ist die SBU des MOFs und stellt den Knotenpunkt dar, aus dem das dreidimensionale Gerüst aufgebaut wird. Betrachtet man dieses als Würfel, stellen die anorganischen Cluster die Würfecken und die organischen Linker die -kanten dar.

Die Strukturen von MOFs können mit Hilfe des Netz-Konzepts beschrieben werden. Komplizierte Strukturen lassen sich auf vereinfachte Netzwerke reduzieren und führen somit zu einem besseren Verständnis ihres Aufbaus. Ein Netz ist eine unendliche Anordnung von Knotenpunkten mit einer definierten Konnektivität, von denen jeder über Linker zu mindestens drei weiteren verbunden ist. Dieser zunächst für anorganische Strukturen entwickelte Ansatz [34] wurde später auf Koordinationspolymere übertragen [35]. Um eine Struktur als Netzwerk zu beschreiben, müssen die Knotenpunkte identifiziert und ihre Konnektivität betrachtet werden. Dies führt zu einer rein topologischen Beschreibung der Struktur, so dass topologisch identische Netzwerke geometrisch verschieden sein können.

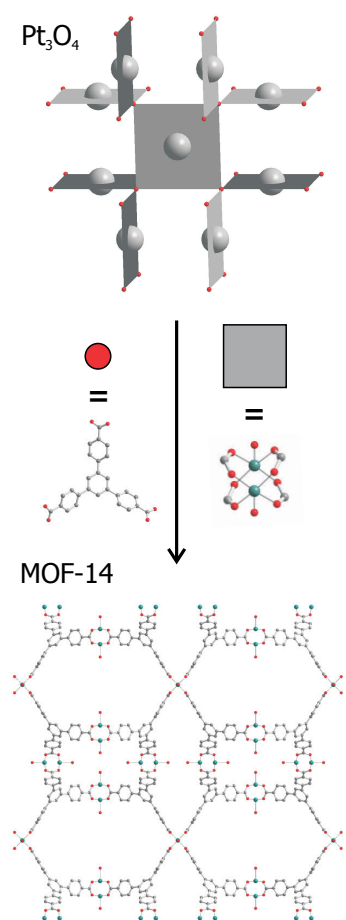


Abbildung 2.4: Das Prinzip der „vergrößerten Netze“.

Als Weiterentwicklung dieses Ansatzes wurde von M. O’Keeffe das **Prinzip der „vergrößerten Netze“** (augmented nets) auf ein Aufbaukonzept für MOFs übertragen [36]. Es erlaubt eine einfache Beschreibung von komplexen Strukturen und beruht darauf, dass jede Struktur anhand der Verknüpfung ihrer Untereinheiten beschreibbar ist, welche als Netze betrachtet werden. Diese basieren auf ungefähr einem Dutzend einfacher hochsymmetrischer Basistopologien, die von der Form und der Konnektivität der Untereinheiten bestimmt werden [31,36]. Beispielsweise besitzt MOF-5 ein kubisch-primitives (4,6)-Netz, da ZnO_4 -Tetraeder von sechs Liganden würfelförmig verknüpft sind. Eine Vergrößerung des Netzes wird durch die Substitution eines Knotenpunktes durch eine Knotenpunktgruppe gleicher Konnektivität erreicht. Dies lässt sich durch das Beispiel Platinoxid Pt_3O_4 verdeutlichen. Die Struktur ist ein dreidimensionales Gerüst, das verbildlicht aus quadratischen Flächen (vierfach koordinierte Platinionen) besteht, die über dreifach koordinierte Sauerstoffionen zu einem (3,4)-Netz verknüpft werden (s. Abb. 2.4). Vergrößerte Netze lassen sich ableiten, indem die Ionen durch beliebige chemische Gruppierungen substituiert werden, die die gleiche Konnektivität besitzen. Eine anhand dieses generellen Konzepts synthetisierte Verbindung ist MOF-14 [37], welche aus Kupferionen und 4,4‘,4‘‘-Benzen-1,3,5-triyltribenzoat besteht. Der Ligand besitzt (in Analogie zu den Sauerstoffionen in Pt_3O_4) drei Verknüpfungsstellen am zentralen Phenylring. Die Kupferionen bilden dimere Einheiten, die über vier Carboxylat-Funktionen zu einer

SBU verbrückt werden (analog Viereck in Abb. 2.4). Somit kann MOF-14 als ein vergrößertes Pt_3O_4 -Netz betrachtet werden. Die Weiterentwicklung dieses Prinzips diente als Basis der populär gewordenen retikulären Synthese [33]. Im Jahr 2000 entwickelte sich zeitgleich zu dem Konzept von O’Keeffe ein weiterer populärer Ansatz von Gérard Férey [38]. Beide Aufbauprinzipien zusammen legten die Grundsteine der topologischen Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung der Strukturen von MOFs, lassen jedoch eine thermodynamische Betrachtung außen vor.

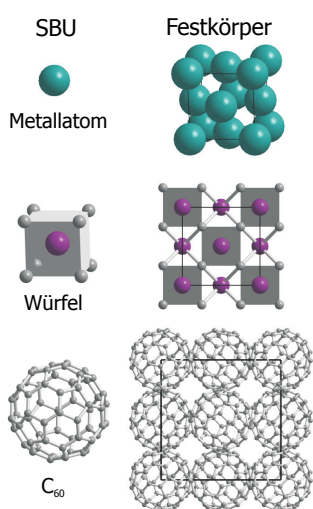


Abbildung 2.5: Das Prinzip der „scale chemistry“.

Das Aufbaukonzept von Fèrey wurde als das **Prinzip der „scale chemistry“** bekannt [38]. Es beruht nicht auf der Betrachtung der Art der Verknüpfung, sondern auf der Art der Untereinheiten (SBUs) selbst, aus denen durch Translation, Rotation und weitere Eckenverknüpfungen das Gerüst gebildet wird. Komplexe Baueinheiten können auf einfache zurückgeführt werden, sofern sie die gleiche Topologie besitzen. Oder andersherum: Unabhängig von der Größe der Bausteine besitzen die gebildeten dreidimensionalen Gerüste die gleiche Topologie, solange die Topologie der Bausteine die gleiche ist. In Abb. 2.5 ist dieses Prinzip verdeutlicht. Betrachtet man als Baustein ein Metallatom, z.B. Eisen, entsteht ein Feststoff mit einer kubisch-flächenzentrierten (fcc, face centered cubic) Topologie wie in γ -Fe. Dieser Baustein kann nun beliebig vergrößert werden, z.B. durch einen Würfel von Atomen, woraus eine Struktur des Fluorit-Typs (auch fcc) resultiert. Wird das

Metallatom durch C_{60} ersetzt, erhält man die ebenfalls als fcc vorliegende Fullerenstruktur. Auch bei diesem Konzept bleibt demnach die Topologie der resultierenden, vergrößerten Struktur unveränderlich, unabhängig von Größe und Natur der SBU.

Die **Wechselwirkungen** zwischen den anorganischen und organischen Bausteinen in MOFs beruhen auf koordinativen Bindungen, demnach der Übertragung von Elektronen des O- oder N-Liganden (Lewis-Base) zu einem Metallkation (Lewis-Säure), und deren elektrostatischen Anziehungskräften. Dies hat gegenüber rein non-kovalenten Netzwerken die Vorteile einer größeren Bindungsstärke (ca. 50 kJ/mol [39]). Zudem können in MOFs andere schwächere Bindungsarten beteiligt sein. Je nach Art der vorliegenden Wechselwirkungen kann eine Unterteilung in vier Klassen unternommen werden (s. Abb. 2.6) [5]. In Netzwerkstrukturen, die aus rein koordinativen Bindungen bestehen (1), können zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen (2) (ca. 15-30 kJ/mol, [40]). Weitere mögliche Wechselwirkungsarten sind Metall-Metall- (3) (ca. 5 kJ/mol, [39]), π - π - oder CH- π -Wechselwirkungen (ca. 5-10 kJ/mol) [41]. Zudem kann eine Mischung verschiedener Bindungsarten auftreten (4). Je stärker die koordinativen Bindungsanteile sind, desto stabiler ist die dreidimensionale Struktur.

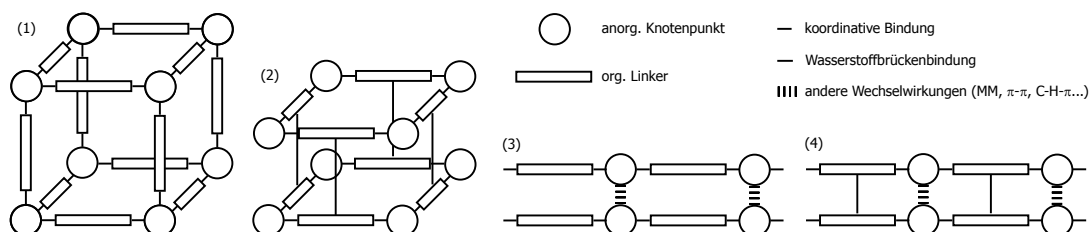


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung von in MOFs auftretenden Wechselwirkungen. Neben rein koordinativen Bindungen (1) können zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen (2), Metall-Metall-Wechselwirkungen (3) sowie Mischungen (4) auftreten.

Bei der Wahl der Metalle als Konnektor zur Konstruktion von MOFs gibt es nahezu keine Limitierungen. Meist werden zwei- oder dreiwertige Übergangsmetallionen eingesetzt. Je nach Metall und seinem Oxidationszustand liegen die Koordinationszahlen 2-7 vor, woraus eine große Vielfalt an unterschiedlichen Geometrien der Strukturen (von linear bis pentagonal-bipyramidal) resultiert [5]. Ein Vorteil ist, dass die Metallionen orthogonale (90°) Winkel zur Konstruktion von regelmäßigen Netzwerkstrukturen ausbilden können [42]. Werden Lanthanoide eingesetzt, sind Koordinationszahlen von 7-10 möglich, woraus neue und ungewöhnliche Netzwerktopologien entstehen. Durch die große Auswahl der möglichen Metallionen mit ihren Unterschieden in Größe, Härte/Weichheit, Ligandenfeldstabilisierungsenergien und Koordinationsgeometrien entsteht eine große Vielfalt an zugänglichen MOFs und ihren Eigenschaften [43]. Die Art der Verknüpfung von Metallzentrum und Ligand, und somit die Geometrie und Dimensionalität des Netzwerkes, hängt von verschiedenen Faktoren ab: Ligand-Metall-Verhältnis, Gegenionen, Gastmolekülen und Art (Koordinationsumgebung und Geometrie) des Metalls.

Organische Baueinheiten in MOFs

Bei der Synthese von MOFs erfolgt die Verknüpfung der anorganischen Bausteine über organische Liganden, wobei O- und/oder N-Donorliganden als Linker verwendet werden [44]. Als O-Donorliganden fungieren fast ausschließlich Carboxylate. In einigen Verbindungen liegen Phosphonate vor, noch seltener werden Sulfonate eingesetzt. Die am häufigsten verwendeten N-Donorliganden stellen Pyridinderivate dar. Damit eine dreidimensionale Verknüpfung der Metallzentren erfolgen kann, müssen die Liganden mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen. Abbildung 2.7 bietet eine Übersicht zu einigen der gebräuchlichsten Liganden, die zudem bei den Synthesen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden.

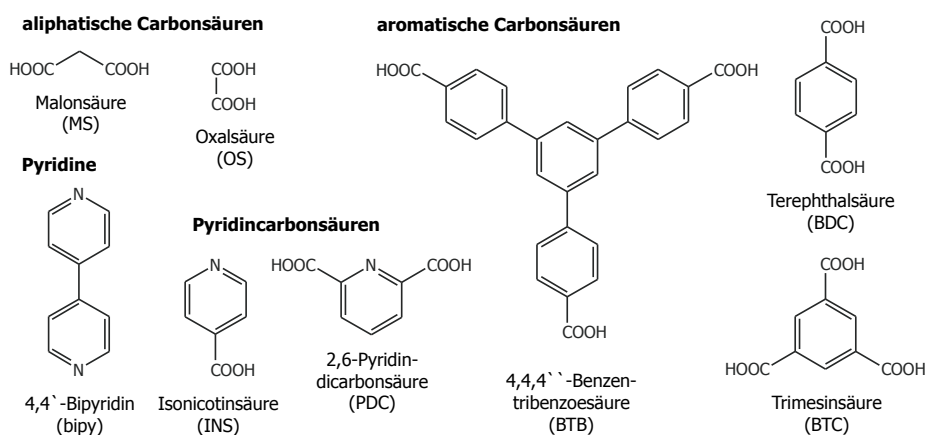


Abbildung 2.7: Strukturformeln einiger gebräuchlicher Liganden für die Synthese von MOFs, sowie die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen.

Werden bei der MOF-Synthese **N-Donorliganden** eingesetzt (z.B. Pyridine, Imidazole), erfolgt die Bindung des Stickstoffatoms direkt an das Metallzentrum. Für den rationalen Aufbau dreidimensionaler Strukturen sind rigide Linker mit zwei divergierenden Koor-

dinationsstellen von Vorteil. Einer der gebräuchlichsten Liganden in der MOF-Chemie ist deshalb 4,4'-Bipyridin (bipy) [45]. Dreidimensionale Netzwerkverbindungen, die nur aus diesem Liganden bestehen und zudem eine permanente Porosität aufweisen, sind bislang selten [46]. Dies resultiert aus einer gewissen Flexibilität der M-N-Bindung, weshalb die gebildeten Netzwerke wenig robust sind. Sehr häufig wird deshalb zusätzlich zu dem bipy-Liganden eine weitere Ligandsorte eingesetzt, um somit stabilere, gemischte MOFs zu erhalten. Da der bipy-Ligand linear ist, werden die Topologien des Netzwerkes direkt von der Koordinationsumgebung und der Geometrie des Metallions bestimmt. Um speziell gewünschte Geometrien einzustellen, kann die Metallkoordinationsumgebung durch die Verwendung eines terminalen Liganden kontrolliert werden [47].

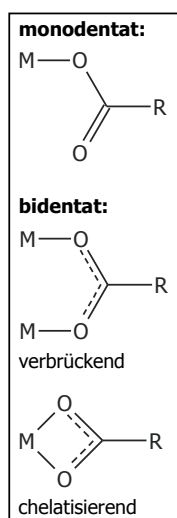


Abbildung 2.8: Koordinationsarten von Carboxylaten.

Polytope **Carboxylatliganden** zählen zu den am häufigsten zur MOF-Synthese eingesetzten Linkern [31, 48]. Die Carbonsäuren ermöglichen durch Deprotonierung einen elektrischen Ladungsausgleich im MOF, so dass keine zusätzlichen Gegenionen erforderlich sind. Zudem besitzen Carboxylatfunktionen verschiedene Möglichkeiten, um Metallzentren zu verbrücken (s. Abb. 2.8). Durch eine monodentate Koordination entstehen MOFs mit Bindungsverhältnissen analog zu der Verwendung von N-Donorliganden. Die Carboxylatgruppe ist jedoch in der Lage, mehr als eine koordinative Bindung auszubilden. Sie bietet die Möglichkeit der Chelatisierung eines Metallzentrums oder kann durch eine bidentat verbrückende (auch bis-monodentat genannte) Koordination an ein zweites Metallzentrum binden. Innerhalb einer Verbindung können verschiedene dieser Koordinationsmodifikationen vorliegen. Diese Mehrzähnigkeit trägt zu der Entstehung vielfältiger und robuster Netzwerkverbindungen bei.

Weiterhin werden **hetero-funktionelle Liganden** verwendet, die sowohl O- als auch N-Donorfunktionen aufweisen. Häufig finden Pyridincarbonsäuren (wie INS, PDC) oder auch Oxadiazole Einsatz. Die Kombination von verschiedenen Donorfunktionen innerhalb eines Linkers erlaubt eine größere Vielseitigkeit bei der Bildung neuer Strukturen. Es ermöglicht die Absättigung der Metallzentren und führt zu einer besseren Kontrolle der Produktbildung, als beim Einsatz von mehreren Liganden mit den entsprechenden Funktionen. Einer der am häufigsten verwendeten hetero-funktionellen Liganden ist Isonicotinsäure, dessen funktionelle Gruppen in entgegengesetzten Positionen vorliegen. Somit weist der Ligand eine ideale Architektur auf, um Metallzentren zu dreidimensionalen Strukturen zu verbrücken. Die gebildeten Strukturen sind vielfältig, woraus unterschiedliche Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten resultieren [49–52]. Hetero-funktionelle Liganden bieten weiterhin die Möglichkeit, Metallzentren durch N,O-Heterochelatisierung zu fixieren. Dazu muss die N-Donorfunktion einen Teil des aromatischen Ringes darstellen (bestimmt dann die Netzwerktopologie) und sich mindestens eine Carboxylatfunktion in α -Position zu ihr befinden. Somit wird das Metallzentrum durch Ausbildung eines rigiden fünfgliedrigen Chelatrings in seiner Geometrie fixiert. Zusätzliche funktionelle Gruppen im Liganden ermöglichen eine weitere dreidimensionale Verbrückung. Daher sind Pyridindicarbonsäuren wie PDC zur Herstellung von MOFs gut geeignet [53, 54].

Gemischt-komponentige MOFs (MIX-MOFs)

Unter dem Begriff der gemischt-komponentigen MOFs (mixed-component, MC-MOFs), auch MIX-MOFs genannt, werden generell diejenigen Verbindungen zusammengefasst, die als mehr aus einer Sorte von Liganden (mixed-ligand MOFs) oder Metallen (mixed-metal MOFs) bestehen. MIX-MOFs können direkt gebildet werden, indem bei der Synthese mehrere Edukte verwendet werden, oder durch postsynthetische Modifikationen.

Die Netzwerke von MOFs können von mehr als einer Art von Liganden aufgebaut werden. Bis 2008 sind nur MOFs bekannt, die aus zwei Ligandensorten bestehen. Der Hauptteil dieser **mixed-ligand MOFs** ist aus anionischen und neutralen Linkern aufgebaut, wodurch der Ladungsausgleich des Metallzentrums vereinfacht wird. Synthetische Schwierigkeiten bestehen in der Bildung gemischt-phasiger oder amorpher Verbindungen. Der Einsatz mehrerer Liganden führt sowohl zu einer größeren Vielfalt an zugänglichen stabilen Strukturen, als auch zu der Möglichkeit multifunktionale Netzwerkverbindungen zu erhalten. Letztere entstehen durch den Einsatz von Liganden mit unterschiedlichen Funktionalitäten (neben denen, die an der Strukturbildung beteiligt sind) [55]. Die Verbindungen werden deshalb auch als multivariate (MTV)-MOFs bezeichnet und bieten den Vorteil einer gleichmäßig im Netzwerk verteilten heterogenen Funktionalisierung. Sie eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in Tandemreaktionen [56]. Die unterschiedlichen Liganden können über postsynthetische Modifikationen noch weiter funktionalisiert werden, wodurch zusätzliche gewünschte Eigenschaften in das Gerüst implementierbar sind [57]. Ein durch Variation des Verhältnisses der Liganden zueinander hergestelltes MOF ist UCMC-1 [58]. Die aus BDC- und BTB-Liganden aufgebaute, mesoporöse Verbindung wird bei einer bestimmten Stöchiometrie zwischen den Bildungen von MOF-5 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ bzw. MOF-177 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_3]_n$ als $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})(\text{BTB})_{4/3}]_n$ erhalten.

Die Implementierung eines zweiten Metalls zur Herstellung von heterometallischen **mixed-metal MOFs** kann beispielsweise durch die Verwendung eines verbrückenden Metallo-Liganden (ML) erfolgen [59–61]. Diese metallhaltigen Komplexe weisen amphotere Eigenschaften auf. Neben den typischen lewis-basischen Koordinationsstellen für die Ausbil-

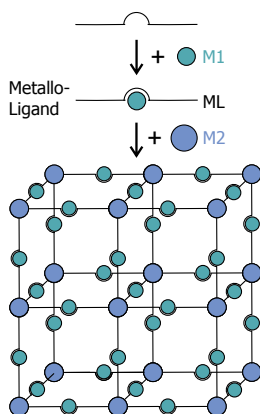


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des ML-Ansatzes.

dung des Netzwerkes besitzen sie zusätzlich lewis-saure Zentren am Metallion. Sie lassen sich leicht aus einfachen organischen Linkern und Metallionen (M1) herstellen und dienen, indem M1 durch Solvensmoleküle geschützt wird, anschließend als Linker für die zweite Sorte Metallionen (M2). Diese besitzen die Funktion des netzwerkbildenden Konnektors und bauen das MOF auf (s. Abb. 2.9). M1 stellt somit eine zusätzliche Koordinationsstelle im MOF dar und sollte dabei hohe Koordinationszahlen (für den org. Liganden und Solvensmoleküle) und variierbare Koordinationsgeometrien erlauben, wie z.B. Cu(II). Um Polymerisierungen zu vermeiden, sollte der organische Ligand mehr als zwei Koordinationsstellen mit unterschiedlichen Lewis-Basizitäten aufweisen. Über den ML-Ansatz können zudem ungesättigte Metallzentren ins Netzwerk implementiert werden.

Funktionalisierung

Die Poren von MOFs lassen sich auf drei Arten funktionalisieren, direkt durch das Einbringen von organischen funktionalisierten Liganden oder ungesättigten Metallzentren sowie durch postsynthetische Modifikation der Porenoberflächen [60, 62]. Die Funktionalisierung von MOFs besitzt gegenüber herkömmlichen porösen Feststoffen den Vorteil, dass aufgrund ihrer regelmäßigen Struktur gleichmäßig verteilte aktive Zentren entstehen, die in hoher Dichte auftreten.

Die Porenwände von MOFs bestehen aus den organischen verbrückenden Liganden. Somit ist deren Oberfläche modifizierbar, indem Liganden mit für Gastmoleküle zugänglichen, **funktionalisierten organischen Zentren (FOS, functional organic sites)** eingebracht werden. Die große Vielfalt an implementierbaren organischen Gruppierungen bedingt ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Jedoch besitzen die FOS die Tendenz zur Komplexierung der Metallzentren (Konkurrenz zwischen anhängender und gerüstbildender Gruppe), und self-assembly-Prozesse können zur Bildung unporöser Verbindungen führen. Durch den Einsatz von Schutzgruppen kann dies verhindert werden. Die bislang in die Porenoberflächen von MOFs implementierbaren Funktionalitäten umfassen Lewis-Basizität [63], Redox-Aktivität [64], Hydrophobizität [65], π -Lewis-Acidität und -Basizität [66, 67] sowie Chiralität [68, 69].

Die Porenfunktionalisierung durch das Einbringen **koordinativ ungesättigter Metallzentren (UCMs, unsaturated metal centers)** führt zur Generierung Lewis-saurer Zentren in den MOFs. Diese können selektiv über starke koordinative Bindungen mit Lewis-basischen Gastmolekülen wechselwirken, so dass die Anwendung als Wasserstoffspeicher, chromischer Sensor (Aufspaltung der d-Orbitale) oder heterogener Katalysator möglich wird [70–72]. Die Implementierung der für Gastmoleküle zugänglichen UCMs in die Porenoberfläche ist synthetisch schwierig. Organische Gruppen und/oder Gegenionen besitzen die Tendenz, die Koordinationssphäre der Metallzentren abzusättigen, so dass Netzwerke mit voll-

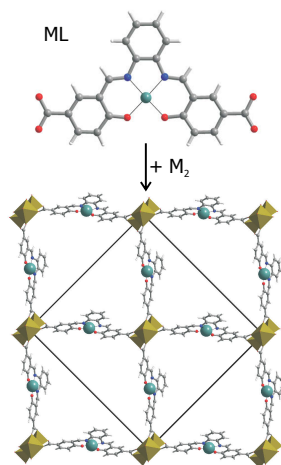


Abbildung 2.10: Ein über den ML-Ansatz hergestelltes MOF mit UCMs.

ständig besetzten Koordinationsstellen entstehen. Ein vielversprechender Ansatz um UCMs in MOFs einzubringen, ist die bereits beschriebene Verwendung von Metallo-Liganden (ML) [59, 60] (s. S. 12). Diese metallhaltigen Komplexe mit mehreren Lewis-basischen Stellen dienen, indem die UCMs durch Solvensmoleküle geschützt sind, als Linker für eine zweite Sorte Metallionen, welche das MOF aufbauen. Dies führt zu der Bildung von mixed-metal MOFs. Ein durch diesen Ansatz hergestelltes MOF mit UCMs ist das in Abb. 2.10 dargestellte $[\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{ML})_2]_n$ mit $\text{ML} = [\text{Cu}(\text{salphdc})]^{2-}$ und $\text{salphdc} = \text{N,N'}$ -Phenylbis(salicylidenimin)dicarboxylat [73]. Eine weitere Möglichkeit um UCMs in einem MOF zu generieren, ist die Entfernung von flüchtigen Solvensmolekülen, die während der Synthese vakante Koordinationsstellen des Metallzentrums besetzt haben. Dieser Ansatz gelingt beispielsweise für HKUST-1 [9]. Letzteres Beispiel zählt ebenfalls zu einer Art von postsynthetischer Modifikation, weshalb es im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

Neben der direkten Funktionalisierung über das Einbringen funktioneller Bausteine können die Porenoberflächen von MOFs durch **postsynthetische Modifikationen (PSM)** verändert werden [57, 74]. Den einfachsten Fall stellen hierbei Desolvatisierungen dar, die zu einer Generierung von UCMs im MOF führen [62]. Im Beispiel von $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (HKUST-1) entstehen durch die Entfernung axial koordinierter Wassermoleküle ungesättigte Kupferzentren. Die Struktur ist in Kap. 4.1.4 (s.S. 69) ausführlich beschrieben. Die entstehenden Lewis-sauren Metallzentren weisen eine große Reaktivität auf, so dass über die PSM eine postsynthetische Aktivierung des Materials erreicht wird [75], z.B. für katalytische Anwendungen. Des Weiteren können freie, sekundäre funktionelle Gruppen des Netzwerkes durch Reaktion mit einem externen Substrat postsynthetisch modifiziert werden

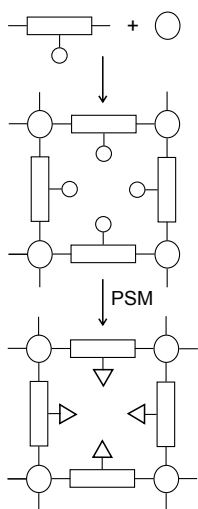


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung von postsynthetischen Modifikationen.

(s. Abb. 2.11). Voraussetzung dafür ist, dass das Netzwerk nach Entfernung von synthesebedingt eingelagerten Gast- oder Solvensmolekülen ausreichend stabil ist, damit in den geleerten Poren Reaktionen durchgeführt werden können. Bei der Synthese des MOFs sind die sekundären funktionellen Gruppen nicht an der Strukturbildung beteiligt und ragen somit in die Poren hinein. Durch die PSM werden diese im Anschluss zu reaktiven Zentren transformiert [57] (s. Abb. 2.11). PSMs ermöglichen das Einbringen derjenigen funktionellen Gruppen in MOFs, die bei den vorliegenden Synthesekonditionen (z.B. pH-Wert, Temperatur, Druck) nicht stabil wären, da sie zumeist unter milden Bedingungen durchgeführt werden (wie z.B. Raumtemperatur). Zudem können auf diese Weise Donor-Funktionen in das MOF eingebracht werden, die ansonsten mit dem strukturbildenden Liganden konkurrieren und somit die Ausbildung der Netzwerkstruktur verhindern würden. Durch PSMs ist es möglich eine große Vielfalt an reaktiven Gruppen zu generieren, die die Funktionalität der Porenoberfläche modifizieren und somit MOFs für gewünschte Anwendungen (z.B. selektive Adsorption oder Katalyse) anzupassen. Mittels der bereits beschriebenen isoretikulären Synthese konnten verschiedene

MOF-5-Modifikationen mit funktionalisierten Porenoberflächen hergestellt werden. Um beispielsweise Metall-funktionalisierte MOFs zu erhalten, wurden Linker mit photoaktiven $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen am Benzenring verwendet, welche durch Photolyse-PSM weiter modifiziert werden konnten [76]. Ein Beispiel für organisch-modifizierbare MOFs ist IRMOF-3, welches eine zusätzliche Aminogruppe am Benzenring besitzt. Über PSM wurden Reaktionen mit verschiedenen Substraten daran durchgeführt (z.B. mit Acetanhydrid und Isocyanaten), dies sogar stufenweise mittels verschiedener FOS [56, 77, 78]. Weiterhin ist es möglich, über PSM variable MIX-MOFs herzustellen. Dies gelingt z.B., wenn durch PSM nur ein bestimmter Anteil der implementierten sekundären Gruppen transformiert wird, oder wenn zwei verschiedene Linkermoleküle verwendet werden, so dass IRMOFs mit zweifach funktionalisierten Poren entstehen, von denen jedoch nur eine mittels PSM reagiert [57]. Auf diese Weise entstehen gemischte Strukturen, in denen die Anzahl der aktiven Stellen einstellbar ist über das Verhältnis der eingesetzten Linker. Es können jedoch nicht nur die organischen Gruppen im MOF postsynthetisch modifiziert werden. Ebenso ist es möglich, an in dem Gerüst implementierten UCMs weitere FOS anzubringen. Ein so hergestelltes Amin-MIL-101 besitzt eine hohe Aktivität für die Knoevenagel-Kondensation [79].

Flexible Strukturen, Breathing Effect

Eine Unterteilung von porösen Hybridverbindungen in drei Generationen erfolgte 1998 von S. Kitagawa [80]. In den ersten beiden Klassen werden diejenigen Netzwerke zusammengefasst, deren Gerüst nur mit Hilfe von Gastmolekülen aufrechterhalten und bei deren Entfernung irreversibel zerstört wird, bzw. stabile Netzwerke, die keine Gastmoleküle beherbergen und somit eine permanente Porosität aufweisen. Die dritte Generation repräsentiert diejenigen Netzwerke, die flexibel sind und ihre Struktur reversibel auf externe Einflüsse hin verändern können. Durch z.B. Temperatur, Druck oder Gastmoleküle werden strukturelle Veränderungen in Form von einer Ausdehnung oder Kontraktion des Zellvolumens bewirkt [81]. Dieses bislang für rein anorganische, starre Netzwerkverbindungen unbekannte Phänomen tritt in MOFs mit flexiblen Liganden auf und wird als sogenannter „breathing effect“ (Atmen) bezeichnet. Die Topologie des Netzwerkes bleibt dabei erhalten. Die entstehenden Atomverschiebungen können über 10 Å [82] und die Volumenexpansionen bis zu 85% betragen [11]. Die Gitterparameter unterliegen dabei erheblichen Schwankungen, wodurch die Charakterisierung der Produkte, z.B. aufgrund abweichender Pulverdiffraktogramme, erschwert wird.

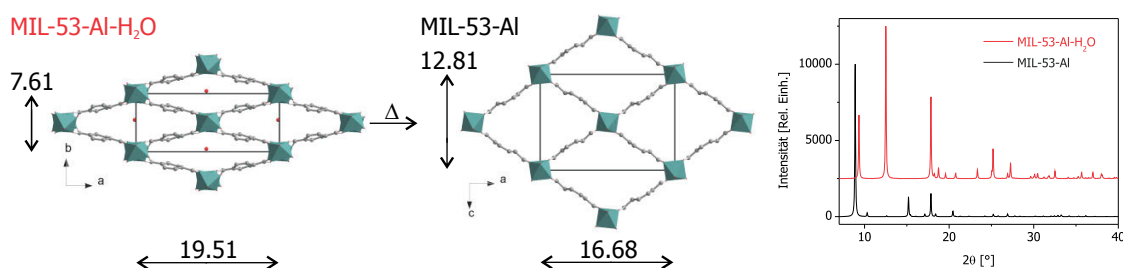


Abbildung 2.12: Darstellung des breathing-Effektes von MIL-53-Al. Die durch die Dehydatisierung veränderten Gitterparameter (links, AlO_6 -Oktaeder: grün, O: rot, C: grau) verursachen abweichende Diffraktogramme (simuliert aus den Kristallstrukturen [83], rechts).

MOFs, die diesen Effekt zeigen, sind beispielsweise die Verbindungen MIL-53-M vom Typ $[\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{BDC})]_n$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ [10, 83, 84]. Die Netzwerke bestehen aus eindimensionalen Ketten von über eckenverknüpften MO_6 -Oktaedern, die durch die Liganden zu dreidimensionalen Gerüsten aufgebaut werden. In den vorliegenden Porenkanälen werden bei Raumtemperatur Wassermoleküle eingelagert. Bei hohen Temperaturen entweichen diese, woraus eine starke Vergrößerung des Zellvolumens von ca. 40% resultiert (s. Abb. 2.12 links). Die großen Veränderungen der Gitterparameter verursachen das Auftreten deutlich verschiedener Pulverdiffraktogramme (s. Abb. 2.12 rechts). Diese Umwandlung ist vollkommen reversibel. Das Zellvolumen verkleinert sich bei erneuter Aufnahme von Wassermolekülen aufgrund der Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen. Weiterhin wird die Porosität einiger MOFs erst durch den externen Stimulus eines bestimmten Druckes zugänglich, auf den hin sie über eine Strukturänderung ihre Poren schlagartig öffnen und Gastmoleküle aufnehmen [85, 86]. Dieser Druck ist abhängig von der Art der Gastmoleküle und der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen [87], so dass schaltbare Systeme entstehen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für strukturell dynamische MOFs ist die Nutzung als molekularer Sensor [88].

Isoretikuläre Synthese

MOFs sind modular aufgebaut. Die anorganischen Knotenpunkte geben durch ihre Konnektivität die Geometrie des Gerüsts vor, indem sie die Anordnung der sie verknüpfenden organischen Liganden dirigieren. Die Linker bestimmen durch ihre Länge die resultierende Größe und über ihre chemische Modifikation die Funktionalität der Poren. Somit bieten MOFs die Möglichkeit, sich gezielt in ihren Eigenschaften, z.B. auf spezielle Anwendungen angepasst, herstellen zu lassen. Ein populäres Konzept zur Herstellung solch maßgeschneiderter Materialien wurde 2002 von der Gruppe um O. Yaghi vorgestellt [12, 13]. Ausgehend von der anorganischen Baueinheit einer Stammverbindung lassen sich neue MOFs ableiten, indem Liganden mit gleicher Topologie, jedoch unterschiedlicher Länge und Funktion als der ursprüngliche Linker bei der Synthese verwendet werden (s. Abb. 2.13). Auf diese Weise bleibt die Art der Verknüpfung der organischen und anorganischen Baueinheiten erhalten und die gebildete SBU die gleiche. Es entstehen somit Verbindungen, die aus dem gleichen anorganischen Gerüst wie die Stammverbindung aufgebaut sind. Da MOFs gleicher Netzwerktopologie gebildet werden, wird das Konzept als isoretikuläre Synthese bezeichnet und die abgeleiteten Modifikationen IRMOFs genannt.

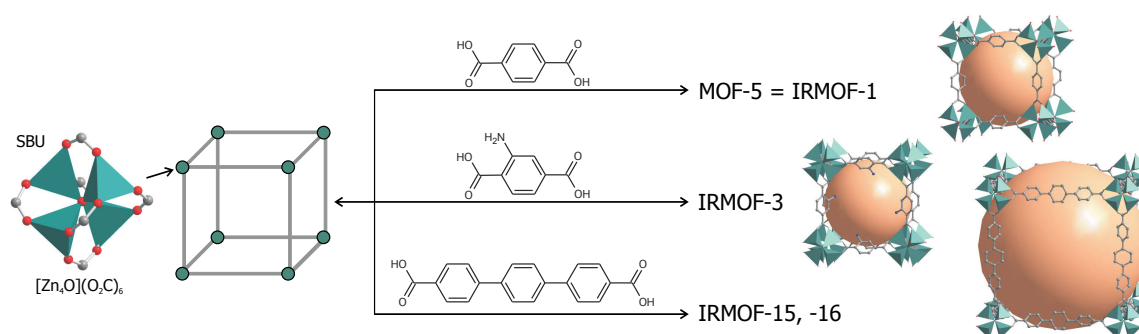


Abbildung 2.13: Darstellung des Prinzips der isoretikulären Synthese. Ausgehend von einer SBU (hier: $[Zn_4O](O_2C)_6$ aus MOF-5) werden durch den Einsatz chemisch modifizierter Linker derselben Topologie netzgleiche Verbindungen abgeleitet (hier: (4,6)-Netz).

Ausgehend von der populären Verbindung MOF-5 wurden durch den Einsatz von zwölf verschiedenen Liganden mit systematisch variierten Längen und Funktionalitäten insgesamt 16 IRMOFs von der Stammverbindung abgeleitet (siehe Abbildung 2.13). Jedes dieser isoretikulären MOFs basiert auf dem gleichen kubischen (4,6)-Netz. Die implementierten Funktionalitäten beinhalteten z.B. Halogene, Alkyloxo-, und Aminogruppen. Es wurden Porengrößen zwischen 0.4 und 2.9 nm erreicht. Jedoch zeigte sich, dass die Porengröße mit diesem Konzept nicht beliebig vergrößerbar war. Wird die Länge der Linker so groß, dass die SBU's Platz in den Poren finden, kann das Phänomen der Catenierung auftreten. Dies wurde für vier dieser IRMOFs, u.A. für IRMOF-15, beobachtet. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen konnten die entsprechenden Verbindungen letztendlich uncate-niert erhalten werden (IRMOF-16).

Catenierung

Ein in porösen Netzwerken generell auftretendes Phänomen ist bedingt durch die Tatsache, dass die Strukturen bestrebt sind, die bei ihrer Bildung entstehenden Hohlräume zu füllen. Die Tendenz dazu steigt mit zunehmender Porengröße, d.h. bei MOFs mit wachsender Linkerlänge. Das Auffüllen der Poren erfolgt in den meisten Fällen durch Interkolation, also der Einlagerung von Gastmolekülen, i.d.R. Solvensmoleküle. In einigen Fällen tritt jedoch eine Catenierung der Struktur ein. Dies bezeichnet das Verwachsen von zwei oder mehreren polymeren Netzwerken ineinander, so dass sie nicht ohne das Auftreten von Bindungsbrüchen imaginär voneinander trennbar sind [89]. Eine Catenierung resultiert in

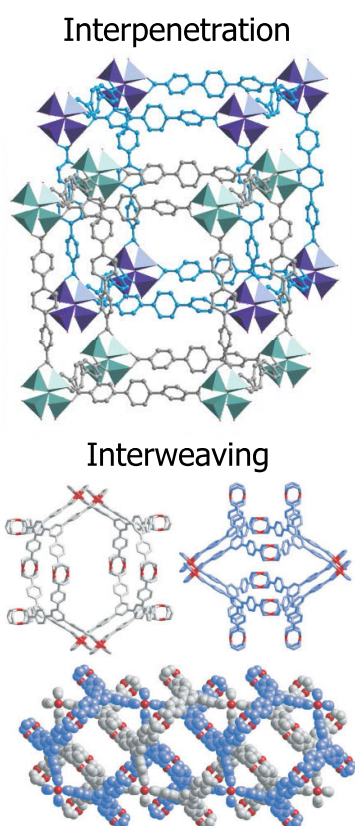


Abbildung 2.14: *Interpenetration in IRMOF-15 (oben) und Interweaving in MOF-14 [37] (unten).*

einer Verkleinerung des freien Porendurchmessers, muss jedoch nicht als Nachteil betrachtet werden, da trotzdem hochporöse Materialien mit Hohlraumvolumen über 70% entstehen können [90]. Das Phänomen kann in zwei verschiedene Formen unterteilt werden. Bei der sogenannten **Interpenetration** (Durchdringung) von Netzwerken sind diese mit einem maximal großen Abstand voneinander versetzt (s. Abb. 2.14 oben). Dies resultiert in einer starken Verringerung der zugänglichen Porengröße. Jedoch wird meist eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des MOFs erreicht, da verschachtelte Porensysteme entstehen, während die aktiven/adsorptiven Zentren nicht blockiert werden. So zeigen interpenetrierte Netzwerke eine erhöhte Aufnahmekapazität für Wasserstoff, da die Wechselwirkungen zwischen H_2 und den aromatischen Systemen des Liganden verstärkt sind [91, 92]. Bei der zweiten Form, dem sog. **Interweaving** (Verflechtung), ist die Versetzung der Netzwerke minimal und diese liegen durch Wechselwirkungen eng aneinander (s. Abb. 2.14 unten). Durch die Verflechtung werden die Wände der Netzwerke verstärkt, woraus eine Steigerung der Starrheit und Stabilität resultiert, so dass bei labilen MOFs eingelagerte Gastmoleküle ohne Zusammenbruch der Gerüststruktur entfernt werden können [37]. Die zugängliche Porengröße der Verbindung erniedrigt sich insgesamt nur unwesentlich, jedoch nimmt die Anzahl der zugänglichen Gerüst-atome und somit auch die der möglichen aktiven Zentren und Adsorptionsstellen ab.

Weiterhin wurde festgestellt, dass Catenierung durch die Art der Synthese beeinflusst wird. Die von MOF-5 abgeleiteten IRMOFs-9, -11, -13 und -15 wiesen zunächst interpenetrierende Strukturen auf. Durch eine erhöhte Verdünnung bei der Synthese gelang es, diese Verbindungen uncateniert herzustellen [12]. Bei auf verschiedenen Wegen synthetisierten MOF-5-Proben wurden unterschiedliche Gasadsorptionskapazitäten festgestellt. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte aufgeklärt werden, dass dies durch einen Catenierungsvorgang zweier kubischer Netze des Materials verursacht wurde [93].

2.1.2 Eigenschaften und Anwendungen

Da MOFs hohe Porosität und spezifische Oberflächen aufweisen können, werden sie vor allem für die klassischen Anwendungen poröser Materialien eingesetzt, wie zur Gasspeicherung und -trennung oder als Katalysator. Zudem weisen sie als Hybridmaterialien Eigenschaften auf, die bislang in porösen Feststoffen unbekannt waren, wodurch sich neuartige und vielseitigere Anwendungsgebiete eröffnen [7]. Die intrinsischen Eigenschaften resultieren dabei sowohl aus den Charakteristika der metallhaltigen Baueinheit und denen des organischen Liganden, als auch aus den Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten. Zusätzlich können in die freien Poren der MOFs verschiedene Arten von Gastmolekülen eingelagert werden, von Gasen über Flüssigkeiten bis hin zu Molekülen, Ionen und Nanopartikeln. Somit können MOFs als Trägermaterial von aktiven Spezies neben den intrinsischen Eigenschaften auch solche aufweisen, die auf Gastmolekülen beruhen (s. Abb. 2.15). Des Weiteren sind Eigenschaften durch spezifische Wechselwirkungen zwischen Wirtsgitter und Gastmolekül erzeugbar.

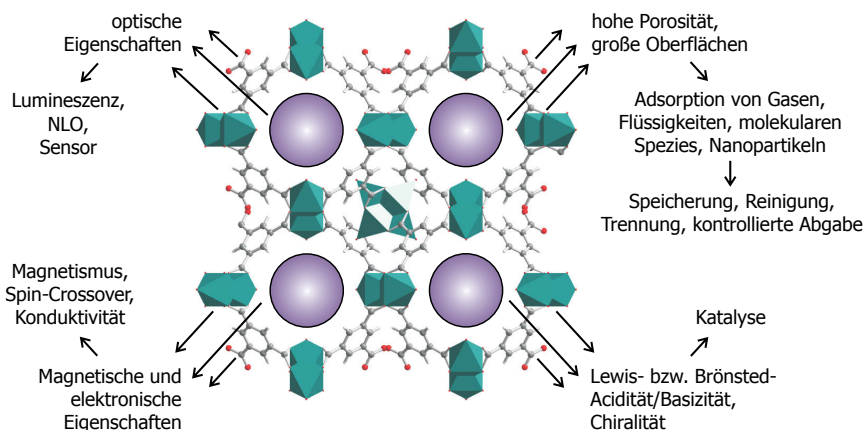


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einiger Eigenschaften und damit verknüpfter Anwendungen von MOFs. Die Eigenschaften des MOFs können dabei intrinsisch auf dem organischen Liganden und/oder der anorganischen Komponente, sowie auf eingelagerten Gastmolekülen beruhen (siehe Pfeile).

Durch den Einbau konjugierter organischer Linker oder von Lanthanoid-Metallionen sind MOFs in der Lage, optische Eigenschaften wie Lumineszenz zu zeigen. Sind die Netzwerke aus flexiblen Liganden aufgebaut, können die Strukturen einen breathing effect aufweisen. Weiterhin ermöglichen MOFs interessante magnetische und/oder elektronische Eigenschaften wie Konduktivität oder Spin-Crossover.

Zudem bieten die Poren der MOFs vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten, d.h. durch den Einsatz chemisch modifizierter Liganden können gewünschte Eigenschaften und gezielte Wirt-Gast-Wechselwirkungen ins Gitter implementiert werden. So können durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen Selektivitäten für bestimmte Gastmoleküle erzeugt werden, z.B. zur spezifischen Adsorption eines Analyten. Ein weiterer interessanter Aspekt der Funktionalisierung von MOFs ist die Generierung von koordinativ ungesättigten Metallzentren. Dies ist z.B. für katalytische Anwendungen bedeutsam, aber auch für spezifische Adsorption oder Anwendungen in der Gastrennung und -reinigung.

Adsorption, Speicherung, Reinigung und Trennung von Gasen

Ein herausragendes Merkmal von MOFs ist ihre hohe Porosität und spezifische Oberfläche. So besitzt die Chromterephthalat-Verbindung MIL-101 bei 90% Porosität eine Oberfläche von ca. $6000 \text{ m}^2/\text{g}$ [94]. Demnach entspricht ein Teelöffel dieser Substanz der Oberfläche mehrerer Fußballfelder [95]. Aufgrund dieser hohen Adsorptionskapazitäten sind MOFs prädestiniert als Speichermaterialien für Gase [96]. Sie stellen neue vielversprechende Kandidaten zur Speicherung alternativer Energien (Wasserstoff, Methan) dar [97, 98], z.B. für Brennstoffzellen in Autos. Gegenüber den bislang eingesetzten Metallhydriden und porösen Kohlenstoffen liegt ihr Vorteil in ihrer geringen Dichte, woraus ein vergrößertes gewichtsbezogenes Aufnahmevermögen der Stoffe resultiert. Zudem beruht die H_2 -Speicherung bei MOFs auf Physisorption, ist demnach vollständig reversibel und keine Desorptionsenergie nötig. Weiterhin ergeben sich sicherheitstechnische Vorteile, denn die Befüllung eines Druckbehälters mit MOFs bewirkt eine erhöhte Speicherkapazität bei gleichem Volumen bzw. einen verringerten Speicherdruck der gleichen Menge Gas [8]. In

Tabelle 2.1: MOFs zur H_2 -Speicherung.

MOF	Bedingungen	Gew. %	Ref.
HKUST-1	77K, 10 bar	3.6	[99]
MIL-53-Al	77K, 16 bar	3.8	[100]
MIL-101	77K, 30 bar	4.5	[94]
MOF-5	77K, 50 bar	4.7	[101]
MOF-177	77K, 70 bar	7.5	[102]

Tab. 2.1 sind einige Ergebnisse von MOFs zur H_2 -Speicherung angegeben. Bislang können große Mengen H_2 nur unter 100 K gespeichert werden. Bei Raumtemperatur (RT) ist die Aufnahme gering (1-2 Gew.%), da das schwach polarisierbare H_2 -Molekül eine geringe Adsorptionseenthalpie besitzt [96]. Um diese zu steigern werden vielfältige Ansätze verfolgt, unter anderem durch eine Modifizierung der organischen Linker [103]

oder das Einführen von UCMs [104]. Da Methan und Kohlenstoffdioxid eine wesentlich größere Adsorptionseenthalpie besitzen, können diese bereits bei Raumtemperatur in großen Mengen von MOFs adsorbiert werden. Beispielsweise ist das Kupfertrimesat HKUST-1 in der Lage, knapp 16 Gew.% (RT, 75 bar) [105] und das IRMOF-6 $240 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) [12] Methan aufzunehmen. In Bezug auf Umweltverschmutzung stellt die Adsorption des Treibhausgases CO_2 eine wichtige Anwendung dar. Die höchste Aufnahmekapazität bei RT erreichen hier MOF-177 mit 33.5 mmol/g (42 bar) [106] und MIL-101 mit 40 mmol/g (50 bar) [107], was in etwa zu einer zehnmal größeren Aufnahme als bei einem ohne MOF befüllten Container führt. Die Adsorption von Stickstoffoxiden ist ebenfalls umweltrelevant, zudem ist die Speicherung von NO für medizinische Anwendungen von Interesse, da dieses biologisch aktiv als z.B. Antithrombose-Material fungiert. HKUST-1 [99] und CPO-27-Ni [108] sind in der Lage mehr NO zu speichern als andere poröse Feststoffe.

Für Anwendungen zur Gasreinigung und -trennung sind vor allem MOFs mit UCMs von Bedeutung. Ein Beispiel für die Abtrennung einer polaren Verbindung von unpolaren Gasen wurde durch HKUST-1 realisiert, welches die Verunreinigung Tetrahydrothiophen aus Erdgas entfernen kann und zudem über eine zehnmal höhere Aufnahmekapazität als herkömmliche Aktivkohlen verfügt [8]. HKUST-1 trennt zudem Xenon von Krypton, und speichert ersteres mit einer Kapazität von über 60 Gew.% [8]. Bei der Trennung von Alkanen sind Form- und Größenselektivität bedeutsam. So können diese bis Butan von den größeren Homologen [109] oder lineare von verzweigten Alkanen separiert werden [110].

Adsorption, Speicherung, Abgabe und Trennung anderer Spezies

Neben Gasen werden auch **Flüssigkeiten** in den Poren von MOFs adsorbiert. Viele MOFs zeigen dabei ein selektives Sorptionsverhalten bezüglich Größe, Form und Hydrophilität/-phobizität der Gastmoleküle. Die leichte Porenfunktionalisierbarkeit der MOFs ist hierbei von Bedeutung, da sich auf diese Weise die Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Gastmolekül steuern lassen. So kann das Vanadium-Terephthalat MIL-47 nicht nur durch Imprägnierung Anilin, Thiophen oder Aceton in seinen Poren einlagern [111], sondern auch mit hohen Selektivitäten zur Trennung von C₈-Alkylaromatengemischen eingesetzt werden [112]. Kupfer-Isonicotinat zeigt eine selektive Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen, indem es hydrophil (z.B. Ethanol/Pentan) und größenabhängig (Ethanol/1-Propanol) separiert [49], und kann zudem als Sorbens bei der SPE/HPLC zur Trennung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden [52].

Weiterhin können **molekulare Spezies** in die Poren eingelagert werden, wobei deren maximale Molekülgröße von der Porengröße des MOFs abhängt. Beispielsweise kann MOF-177 in seinen Poren (11 Å Durchmesser) große organische Moleküle wie Bromantracen, C₆₀, sowie Farbstoffe wie Nilrot einlagern [113]. Auch die Interkalation großer anorganischer Spezies wie Keggin-Ionen ist möglich. So wurden in die 30 Å großen Poren von MIL-101 die Poly-Anionen PW₁₁O₄₀⁷⁻ [94], PW₁₁CoO₃₉⁵⁻ und PW₁₁TiO₄₀⁵⁻ [114] eingelagert.

Die Interkalation **medizinischer Wirkstoffe** in die Poren von MOFs verläuft über eine neue Methode, die als Hybridroute bezeichnet wird [7]. MOFs vereinen gegenüber den herkömmlich eingesetzten Materialien die Vorteile einer hohen, regelmäßigen Porosität und der Anwesenheit von organischen Gruppen im Netzwerk. Bislang verwendete organische Makromoleküle und Polymere ermöglichen aufgrund undefinierter Porosität keine kontrollierte Wirkstoff-Abgabe. Anorganische Zeolithe und mesoporöse Silikate hingegen erreichen nur einen geringen Beladungsgrad. Bis 2008 finden sich nur wenige Anwendungsbeispiele für MOFs in der Literatur. Diese beschreiben die Einlagerung von Ibuprofen in die mesoporösen MOFs MIL-100, MIL-101 und MIL-53 [115, 116]. Den höchsten Beladungsgrad weist das chromhaltige MIL-101 mit 140 Gew.% auf. Die Abgabe des Medikaments erfolgt unter physiologischen Bedingungen mithilfe eines sogenannten „simulated body fluids“ über sechs Tage hinweg, wodurch das Potential zur kontrollierten Wirkstoffabgabe (sog. drug delivery system) aufgezeigt wird.

Weiterhin gelang es, **Nanopartikel** (NPs) in die Poren von MOF-5 und MIL-101 einzubringen. Dazu erfolgt eine Beladung mit speziellen Vorstufen durch chemische Gasphaseninfiltration (z.B. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, [117]), Imprägnierung (Pd(acac)₂, [118, 119]) oder Vermahlung (Me₂Au(acac), [120]) und anschließende Reduktion zum Metall. Der Ansatz ist jedoch nicht auf metallische NPs beschränkt, in den Poren von MIL-101 konnten NPs des Halbleiters ZnS erzeugt werden [94]. Die Poren des MOFs fungieren hierbei als Nanoreaktoren (in ihnen durchgeführte chemische Reaktionen führen zur Bildung neuer Produkte), wobei die gebildeten Partikel in ihrem Wachstum durch die vorgegebene Porengröße beschränkt und monodisperse NPs einer bestimmten Größe gebildet werden. Die entstehenden Materialien liegen als Metall-MOF-Kompositverbindungen vor (M@MOF) und sind katalytisch aktiv. Gold- und Silber-NPs konnten in nickelhaltigen MOFs mit gemischten Liganden hergestellt werden, wobei auf Zugabe eines externen Reduktionsmittels verzichtet wurde, da das MOF selbst als solches fungiert [64, 121].

Katalyse

MOFs sind zudem vielversprechende Kandidaten für katalytische Anwendungen [5, 7]. Die gezielte Porenfunktionalisierbarkeit (modifizierte Linker, UCMs) und die Einstellbarkeit von Größenselektivität steht hierbei im Vordergrund. Aufgrund ihrer relativ geringen thermischen Stabilität liegt der Einsatz von MOFs eher in Spezialanwendungen, wie z.B. der enantioselektiven Katalyse. Thermisch höher belastbare MOFs sind beispielsweise MIL-53-Al (bis 500°C, [83]) oder ZIF-8 (bis 550°C, [17]).

In den ersten zur Katalyse eingesetzten MOFs befanden sich die aktiven Zentren im Gerüst selbst. Diese **intrinsische katalytische Aktivität** kann durch anorganischen Vernetzungsknoten verursacht werden. So katalysieren die Lewis-sauren Metallzentren in Cadmium-bipyridin [122] und HKUST-1 [123] die Cyanosilylierung von Aldehyden. In MIL-100-Fe finden sich hingegen Brönsted-saure Zentren, die z.B. die Friedel-Crafts-Benzilylierung katalysieren [124]. Eine intrinsische katalytische Aktivität kann auch durch die organischen Liganden hervorgerufen werden. Durch den Einsatz von Metallo-Liganden (s. S. 12) werden mit UCMs-funktionalisierte Poren erhalten, die als Katalysator eingesetzt werden können [72]. Ein MOF, dessen katalytische Aktivität auf funktionellen organischen Zentren (FOS) innerhalb des Linkers beruht, ist das Amid-funktionalisierte Cadmium-MOF $[\text{Cd}(\text{4-btapa})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ (4-btapa=Trimesinsäure-Tris[N-(4-pyridyl)amid]), dessen basische Poren die Knoevenagel-Kondensation katalysieren [125]. Homochirale poröse MOFs mit gleichmäßig verteilten asymmetrischen Zentren können als heterogene Katalysatoren zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen dienen. Sie werden gebildet, indem homochirale Liganden zur Verbrückung der Metallzentren verwendet werden. Ein Beispiel ist das Zink-haltige POST-1, welches eine enantioselektive katalytische Aktivität für Transveresterungen zeigt [126].

Zudem können MOFs als **Trägermaterialien** katalytisch aktiver Metallkomplexe oder Metall- und Metalloxid-Nanopartikel fungieren. Beispielsweise dienen supramolekulare, mit einem Mn-Phenanthrolin-Komplex beladene, Mn- und Cu-Netzwerke als heterogener Katalysator bei der Oxidation von Phenolen [127]. Beispiele für den Einsatz von fein verteilten Nanopartikeln in MOFs für katalytische Zwecke sind Cu@MOF-5 [117] und Cu/ZnO@MOF-5 [128] als Katalysator zur Methanolherstellung aus Synthesegas, weiterhin Pd@MOF-5 [117] und Pd@MIL-101 [118] zur Hydrierung von Cycloolefinen und Styrol und Au@MOF-5 zur katalytischen aeroben Oxidation von Alkoholen [120]. Mit Keggin-Ionen beladenes MIL-101 zeigt katalytische Aktivität bei der Oxidation von Alkenen [114]. Zudem können katalytisch aktive Zentren mittels **postsynthetischer Modifikation** (PSM) kovalent an die funktionellen Stellen in MOFs angebracht werden. In dem aminofunktionalisierten IRMOF-3 wurden durch eine mehrstufige PSM nacheinander Toluol, Salicylaldehyd und ein Vanadium-Acetylacetonat-Komplex angebracht, so dass aktive Zentren für die katalytische Oxidation von Cyclohexen entstanden [129]. Mittels PSM können zudem hoch enantioselektive heterogene asymmetrische Katalysatoren hergestellt werden. So katalysiert ein homochirales Cd-MOF nach Chemisorption aktiver $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ -Zentren die enantioselektive Addition von Ethylgruppen an aromatische Aldehyde [130]. Ein Ansatz um funktionelle organische Zentren in MOFs zu generieren, ist deren Anbringen an UCMs. Eine Aminofunktionalisierung der ungesättigten Cr-Zentren von MIL-101 führt so zu einem basischen Katalysator für die Knoevenagel-Kondensation [79].

Optische Eigenschaften, Lumineszenz, Sensorik, nicht-lineare Optik

Auf die Herstellung von neuartigen Materialien mit optischen Eigenschaften wirkt sich die chemische Vielfältigkeit von MOFs (Einbau von Selten-Erd-Metallen oder Chromophoren als Liganden) vorteilhaft aus. Die **Lumineszenz** in MOFs beruht entweder auf den Metallzentren, den organischen Liganden oder auf eingelagerten Gastmolekülen (siehe Abb. 2.16).

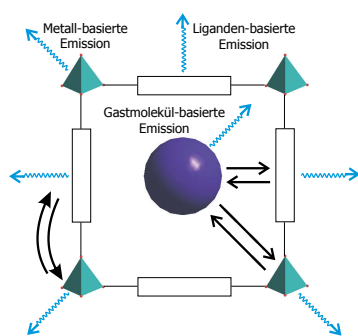


Abbildung 2.16: Die möglichen Arten von Lumineszenz in MOFs.

In den meisten Fällen wird die Metallionen-basierte Emission durch den Einbau von Lanthanoid-Elementen erzeugt (z.B. Europium und Terbium [131]), die auch in Form von Metallo-Liganden eingeführt werden können [132]. Die Lanthanoidlumineszenz ist schwach, die Nachbarschaft zu organischen Fluorophoren (Ligand [133] oder Gastmolekül) kann diese jedoch verstärken (sog. Antenneneffekt) [134]. In vielen Lanthanoidcarboxylaten führen koordinierte Wassermoleküle zu einem Quenchen der Fluoreszenz. Eine Desolvatisierung führt zu großen Intensitätssteigerungen [135] und kann genutzt werden, um den Grad der Hydratisierung zu bestimmen [136, 137]. Die Liganden-basierte Emission beruht entweder direkt auf einem lumineszenten Linker (meist konjugierte org. Systeme) oder auf Charge-Transfer-

Prozessen mit den Metallzentren. Die Emissionswellenlänge lumineszenter Linker kann durch die Koordination zu verschiedenen Lanthanoiden beeinflusst werden, wodurch unterschiedlich farbiges Licht entsteht, so dass neuartige elektrolumineszente Materialien für den Einsatz als lichtemittierende Dioden (LEDs) hergestellt werden können [138, 139]. Zudem wirken sich Konnektivität und Porosität von MOFs auf die Liganden-basierte Lumineszenz aus [140]. So zeigen zwei MOFs unterschiedlicher Dimensionalität, in denen ein Stilben-haltiger Ligand als Chromophor dient, dass die Starrheit des Liganden mit zunehmender Metallkoordination steigt, wodurch dessen Emissionslebenszeit erhöht wird. Zudem verändert sich das Emissionsspektrum der dreidimensionalen Verbindung durch verschiedene Lösungsmittel-Gastmoleküle, wodurch es als Sensor eingesetzt werden kann. Für den Einsatz als **Sensor** müssen die lumineszenten MOFs zudem selektive Sorptionseigenschaften besitzen, die daraufhin Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften bewirken. In einem Eu-Trimesat mit UCMs führt die Adsorption kleiner Solvensmoleküle zu Verstärkung bzw. Quenching der Lumineszenz-Intensität in den Emissionsspektren [141], wodurch es als Sensor für deren Anwesenheit und Art genutzt werden kann. Das isostrukturelle Tb-Trimesat MOF-76 zeigt nach Aufnahme verschiedener Anionen unterschiedliche starke Erhöhungen seiner Lumineszenz [142], und kann demnach als Sensor für ein selektives Ionen-Monitoring dienen.

In emissiven MOFs können zudem **nicht-lineare optische (NLO) Prozesse** (z.B. Frequenzverdopplung) ablaufen. Voraussetzung dafür ist, dass die MOFs organische Liganden mit großen molekularen ersten Hyperpolarisierbarkeiten (idealerweise über konjugierte Systeme verbrückte Elektronen-Donor- und Akzeptor-Funktionen) besitzen und non-zentrosymmetrische Strukturen aufweisen [43]. So sind z.B. chirale Zink- und Cadmium-MOFs mit gemischten Bipyridin- und Oxydiphthalat-Liganden effiziente NLO-aktive Materialien [143, 144].

Magnetische und elektronische Eigenschaften

Magnetische Eigenschaften wie Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus beruhen auf kooperativen Super-Austausch-Wechselwirkungen zwischen über diamagnetische Einheiten verbrückten paramagnetischen Metallionen oder organischen Radikalen. Sie sind demnach sowohl von der Art des Metalls und des organischen Liganden, als auch von deren Koordinationswechselwirkungen abhängig. Die Geometrie des M-X-M-Superaustausch-Winkels beeinflusst Art und Stärke der magnetischen Kopplungen [7]. Liganden mit Phenylringen können durch ihr delokalisiertes π -Elektronensystem die magnetischen Informationen zwischen den Metallzentren auch weitreichend übertragen. Eine starke Kopplung zwischen den Metallzentren wird durch kurze konjugierte Liganden mit Azido-, Cyano- oder Carboxylatfunktionen erreicht [145–147]. Ein weiterer Ansatz um die magnetischen Eigenschaften zu verstärken ist der Einsatz von rein organischen Radikalen als paramagnetische Liganden, die mit magnetisch aktiven Übergangsmetallzentren wechselwirken [148, 149]. Der Großteil der magnetischen MOFs zeigt Antiferro-Magnetismus. Dieser beruht auf einer antiparallelen Kopplung der Spins oder der organischen Radikale, und tritt z.B. in einem Mangan-haltigen MOF mit zwei verschiedenen Liganden auf [150]. Das Auftreten von Ferromagnetismus setzt Strukturen voraus, die eine parallele Kopplung der Spins erlauben. Ein Beispiel ist ein Cu-Picolinat, zwischen dessen kationischen Schichten Perchlorationen sitzen [151]. Neben den üblichen Ferrimagneten, die aus zwei Arten von antiferromagnetisch-wechselwirkenden Spin-Trägern bestehen, gibt es auch Homospin-ferrimagnetische Systeme, wie z.B. ein heterometallisches Cu-V-MOF [152]. In einem MOF können auch mehrere Arten von Magnetismus auftreten, so liegen in HKUST-1 starke antiferromagn. innerhalb und schwache ferromagn. Wechselwirkungen zwischen den dimeren Kupfer-Einheiten vor [153].

Unter **Spin-Crossover** (SCO) wird der durch äußere Reize (Veränderung in Temperatur, Druck, Lichteinstrahlung, Gastmoleküle) induzierte Wechsel der Elektronenkonfiguration zwischen low-spin- (LS) und high-spin-Zustand (HS) verstanden. Dies kann in MOFs mit d^4 - d^7 -Übergangsmetallen der ersten Reihe (3d) auftreten und führt zu magnetisch schaltbaren Zentren in den Materialien. Ein Beispiel für einen durch eingelagerte Gastmoleküle induzierten SCO ist ein flexibles MOF mit elektronisch schaltbaren Eisen(II)-Zentren, die auf strukturelle Veränderungen durch die Aufnahme/Abgabe von verschiedenen Gastmolekülen ansprechen [88]. Zudem können SCOs auch photoinduziert werden [154].

Konduktivität (Leitfähigkeit) in MOFs kann einerseits durch die Einlagerung von mobilen Gastmolekülen (Ionenkonduktivität) erreicht werden. Elektronenleiter entstehen hingegen, wenn eine Delokalisierung möglich ist, wozu gemischt-valente Metallzentren und ein mindestens eindimensionales anorg. Netzwerk vorliegen müssen [7]. In MIL-53-Fe(III), dessen Netzwerk aus Ketten von über eckenverknüpften Oktaedern aufgebaut ist, konnten durch eine elektrochemische Beladung mit Lithiumionen beide Konduktivitätsformen generiert werden [155]. Die Aufnahme der Li-Ionen bewirkt eine teilweise Reduktion der Eisenionen, so dass ein gemischt-valentes $\text{Li-Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Material entsteht, das als Elektrode in Li-Halbzellen verwendet werden kann. Zudem verändert sich bei der Beladung der Magnetismus von antiferro- zu ferrimagnetisch.

2.1.3 Synthese

Die gängigste Methode zur MOF-Herstellung ist die **solvothermale Synthese**, d.h. die gelösten Edukte werden in einem dicht verschlossenen Behälter hohen Temperaturen und Drücken ausgesetzt. Oft sind spezielle Temperaturprogramme und lange Reaktionszeiten (mehrere Tage) nötig und die Verwendung thermisch empfindlicher Edukte ist ausgeschlossen. Raumtemperatursynthesen gelingen nur in Einzelfällen [156, 157]. Eine generelle Schwierigkeit stellt die Schwerlöslichkeit der großen organischen Liganden dar. Als Lösungsmittel werden meist Wasser, aber auch Alkohole, Pyridine oder Dialkylformamide eingesetzt. Die wichtigsten Parameter, welche die Produktbildung der MOF-Synthese beeinflussen, sind pH-Wert, Konzentration und Temperatur [7]. Weiterhin ist die Art des Metallsalzes entscheidend. Das Gegenion verändert je nach Säure-Base- oder Redox-Eigenschaften die Reaktionsbedingungen und die Produktbildung [158, 159]. Zudem besitzen verschiedene Metallionen unterschiedliche Lewis-Aciditäten. Weiterhin zeigen verschiedenen funktionalisierte Linker Unterschiede in ihren Säure-Base-Eigenschaften oder Löslichkeiten. Die aufgefundenen Reaktionsbedingungen eines bestimmten Systems sind somit oft speziell und nicht ohne weiteres auf isoretikuläre Verbindungen übertragbar. Um das mühevoll Auffinden der vielen Reaktionsparameter (Temperatur, Druck, Lösungsmittel, Reaktionszeit, pH-Wert, molare Verhältnisse der Edukte) zu erleichtern, wurden Hochdurchsatzmethoden entwickelt [55, 160, 161]. Bei diesen können in 48 oder 96 Mini-Autoklaven simultan Reaktionen mit systematisch variierten Parametern durchgeführt werden. Ein weiterer Nachteil der solvothermalen Synthesemethode sind geringe Ausbeuten. Die Methode ist auf die Zucht von Einkristallen ausgerichtet, wodurch die Strukturaufklärung via Röntgenbeugung ermöglicht wird, jedoch ist die erhaltene Produktmenge kaum ausreichend für weitere Charakterisierungen. Ein Scale-up auf große Produktmengen ist schwierig, beispielsweise werden für 50 g MOF-5 bereits 6 Liter des Solvens DEF benötigt [8]. Der Gebrauch von Lösungsmitteln birgt weitere Nachteile. Da MOFs die starke Tendenz aufweisen die Solvensmoleküle in ihren Poren einzulagern, wird die Möglichkeit des rationalen Designs eingeschränkt und die Desolvatisierung kann die Zerstörung einer nicht ausreichend stabilen Gerüststruktur bedingen. Weiterhin sind die meisten Lösungsmittel als umweltschädlich einzuschätzen. All diese Faktoren (hohe Temperaturen und Drücke, lange Reaktionszeiten, geringe Ausbeuten, großer Lösungsmittelverbrauch) widersprechen den Grundlagen der anzustrebenden Green Chemistry (Atomeffizienz, milde Reaktionsbedingungen, Umweltfreundlichkeit) und verursachen zudem hohe Kosten. Deshalb besteht ein starkes Forschungsbestreben, neue Darstellungsmöglichkeiten für MOFs aufzufinden. Eine Weiterentwicklung der klassischen Methode stellt die sog. **biphasische solvothermale Synthese** dar, d.h. die Produkte werden an der Grenzfläche zweier nicht-mischbarer Lösungsmittel gebildet, in denen jeweils einer der Reaktanden gelöst ist. Dies umgeht die Schwierigkeiten bei der Schwerlöslichkeit eines Eduktes, erlaubt den Einsatz von leicht reduzierbaren Kationen und führt zu einkristallinen Produkten [162]. Durch die Verwendung von **Mikrowellenstrahlung** bei der MOF-Synthese konnten zum Beispiel MIL-100/-101 [163, 164] und die IRMOFs 1-3 [165] in erheblich verkürzten Reaktionszeiten hergestellt werden. Weiterhin führt die Methode zu einer engen Partikelgrößenverteilung und Morphologiekontrolle.

Ähnliche Vorteile und zudem niedrigere Betriebskosten bieten **sonochemische Synthesen**, welche Ultraschallwellen benutzen [166]. Auf diese Weise konnte z.B. MOF-5 hergestellt werden [167]. Vielversprechend sind weiterhin **elektrochemische Synthesen**. In einer elektrochemischen Zelle mit Kupfer-Elektroden und dem gelösten Linker wird z.B. HKUST-1 in 150 Minuten in hohen Ausbeuten erhalten [8]. All diese neuartigen Methoden weisen Vorteile gegenüber der klassischen solvothermalen Synthese auf, jedoch können sie die Lösungsmittel-bedingten Nachteile nicht umgehen. Aussichtsreich sind daher gänzlich solvens-freie Methoden. Solche Feststoff-Reaktionen werden durch die Verwendung mechanischer Kraft ermöglicht und daher als **mechanochemische Synthesen** bezeichnet.

2.2 Mechanochemie

2.2.1 Definition, Historie und Anwendungen

Der Begriff Mechanochemie definiert denjenigen Zweig der Chemie, der durch mechanische Einflüsse induzierte Festkörperreaktionen (d.h. chemische und physikalische Umwandlungen) betrifft [168]. Die Methode wurde bereits zu Zeiten des Alchemismus als Präparationstechnik (Zerkleinern, Homogenisieren) angewandt [169]. Die ersten Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Mechanochemie erschienen Ende des 19. Jahrhunderts von M.C. Lea [170]. Wilhelm Ostwald bezeichnete sie vor rund 100 Jahren als Erster als Synthesemethode und nahm sie als vierte Möglichkeit in die chemischen Klassifizierungen zur Induzierung von Reaktionen (neben Elektro-, Photo- und Thermochemie) auf [171]. Als Synthesemethode begann die Mechanochemie erst ab Mitte der 1970er Jahre an Bedeutung zu gewinnen, sowohl für anorganische Anwendungen [172, 173] als auch zur Knüpfung kovalenter Bindungen in organische Reaktionen [174, 175]. Der Ansatz, über Mechanochemie koordinative Bindungen aufzubauen, ist hingegen relativ neu. Erst zu Beginn dieses Jahrtausends wurden die ersten mechanochemischen Synthesen von niederdimensionalen Koordinationspolymeren beschrieben [176–179], welche sich in den letzten Jahren bis hin zu porösen Netzwerkverbindungen weiterentwickelten. Heute stellt die Mechanochemie eine weitgehend etablierte Synthesemethode dar, die vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bietet [169].

So wird Mechanochemie ebenfalls erfolgreich zur Kokristall-Herstellung (z.B. für schwerlösliche Edukte) eingesetzt [180]. Sie ermöglicht zudem das Mischen von miteinander unmischbaren Stoffen, woraus neuartige nanoskalige Kompositmaterialien oder amorphe metallische Legierungen entstehen [181]. Weiterhin sind mittels Mechanochemie Dotierungen [182] und Effizienz-Steigerungen von Katalysatoren möglich [183]. Zudem wird sie zur Behandlung von kontaminiertem Abfall eingesetzt [184].

Bei mechanochemischen Synthesen kann das Vermahlen der festen Edukte manuell mithilfe von Mörser und Pistill oder gängiger durch die Verwendung von mechanischen Kugelmøhlen durchgeführt werden [185, 186]. Letzteres bietet die Vorteile eines größeren Energieeintrags, Automatisierung und Programmierbarkeit sowie einer Kontrolle der Reaktionsbedingungen, um Reproduzierbarkeit zu ermöglichen. Das Prinzip ist im Abschnitt “Mechanochemische Synthesen“ in Kap. 3.1.2 (s. S. 30) ausführlich beschrieben.

2.2.2 Vorteile der mechanochemischen Synthese

Das Interesse an umweltfreundlichen und zukunftssträchtigen chemischen Synthesemethoden wächst stetig an. Die Mechanochemie tritt hier aufgrund ihrer Vorteile klar hervor. Auf den Einsatz von Lösungsmitteln wird komplett verzichtet („The best solvent is no solvent!“ [187]), bzw. dieser auf katalytische Mengen reduziert. Somit entfällt die Lagerung,

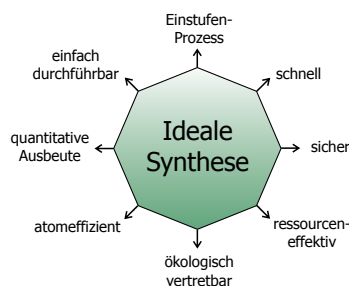


Abbildung 2.17: Prinzipien einer idealen (grünen) Synthese.

Aufreinigung und Entsorgung großer Solvensmengen. Weitere Vorteile dieser Synthesemethode sind die hohen, meist quantitativen Ausbeuten und die wesentlich kürzeren Reaktionszeiten. Die Reaktionen erfolgen energiesparend auf nichtthermischem Weg und umgehen somit die hohen Drücke und Temperaturen der solvothermalen Synthesen. Die Mechanochemie erfüllt demnach die Green-Chemistry-Kriterien [188] von sowohl Atomeffizienz als auch Umweltfreundlichkeit, und ist zudem energiesparend, weshalb sie als grüne Methode eingestuft wird (s. Abb. 2.17). Weitere Vorteile sind die einfache präparative Durchführung und Handhabung der Proben, als auch

die geringen Betriebskosten. Zudem besteht die Möglichkeit Edukte (z.B. unlösliche Metalloxide) einzusetzen bzw. Produkte zu erhalten, die in gewöhnlichen Lösungsmittel-basierten Reaktionen nicht möglich sind [175]. Die erhaltenen Produkte sind meist sehr rein und die Bildung solvatisierter Spezies wird reduziert. Weiterhin entstehen fein gemahlene Reaktionsprodukte, die aufgrund vergrößerter Oberflächen reaktiver sind und neue interessante Eigenschaften aufweisen können.

Letzterer Aspekt birgt den vielleicht einzigen Nachteil dieser Methode. Da die Produkte als mikrokristalline Pulver erhalten werden, ist eine Strukturaufklärung über Einkristallstrukturanalyse nicht möglich. Dies kann bei anderen Synthesarten ebenso auftreten. Zur Strukturaufklärung kann einerseits versucht werden aus den Pulvern Einkristalle zu erhalten (z.B. durch Seeding-Methoden [185]). Aussichtsreichere Ansätze liefern jedoch verbesserte analytische Methoden zur Strukturlösung aus Pulverdaten, wie Röntgen- oder Neutronendiffraktometrie [189], auch mit Hilfe neuer computerunterstützter molekularer Simulations-/Strukturvorhersage-Techniken [190] sowie Festkörper-NMR [191].

2.3 Mechanochemische Synthese von MOFs

2.3.1 Reaktionsarten

Bei der mechanochemischen Synthese von MOFs können verschiedene Arten von Reaktionen beteiligt sein [192]. Die einfachste Art Koordinationsverbindungen herzustellen ist die Bildung eines Adduktes durch die direkte Ausbildung von Metall-Ligand-Bindungen mittels polydentater Liganden, die Metallzentren miteinander verbrücken. Es entstehen keine Nebenprodukte, woraus eine höchstmögliche Atomeffizienz resultiert. Der am häufigsten auftretende Reaktionstyp der mechanochemischen MOF-Synthese ist die Ligandensubstitution. Bei den oftmals als Edukt eingesetzten hydratisierten Metallsalzen verläuft die Ausbildung der M-Ligand-Bindung unter Aufbruch der M-Wasser-Bindungen.

In Neutralisationsreaktionen sind neben der Knüpfung von neuen M-Ligand-Bindungen Protonentransferprozesse beteiligt, z.B. werden bei der Reaktion von Acetaten Essigsäuremoleküle frei. Mechanochemische Umsetzungen von Metallchloriden können zu Dehydrohalogenierungsreaktionen führen. Wird bei der Reaktion eine gasförmige Phase frei, stellt die Neutralisation eine zusätzliche thermodynamische Triebkraft zur Knüpfung der M-L-Bindungen dar. Die Entfernung eines gasförmigen Produkts aus dem Reaktionsgleichgewicht verschiebt dieses auf die Produktseite und ist somit ein gutes Mittel, um eine quantitative Umsetzung zu erreichen (Le Chatelier-Prinzip).

2.3.2 Kategorien

Mechanochemische Synthesen können in drei Kategorien unterteilt werden (s. Abb. 2.18) [192]. Das sogenannte **neat grinding** bezeichnet das reine Vermahlen von trockenen Edukten und somit die einfachste Form der mechanochemischen Synthese. Eines der ersten auf diese Weise hergestellten Koordinationspolymere ist das MOF $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{pn})]_n$ mit $\text{pn}=1,3\text{-bis(4-pyridyl)propan}$, das aus eindimensional-verknüpften Zickzackketten aufgebaut ist [177]. Die Reaktion erfolgt als Ligandenaustausch, wobei die Wassermoleküle des Edukts Kupferacetat-Monohydrat durch die verbrückenden Bipyridin-Einheiten ersetzt werden. Eine zweidimensionale Schichtstruktur wird beispielsweise in solvatisiertem $\text{Ag}(\text{dace})(\text{CH}_3\text{COO})$ beobachtet, welches aus einer Trockenvermahlung von Silberacetat und dace (= 1,4-Diaminocyclohexan) gebildet wird [193]. Als die erste, derart synthetisierte Verbindung mit einer dreidimensional-verknüpften, mikroporösen Netzwerkstruktur gilt das Kupferisonicotinat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{ H}_2\text{O}$ [194]. Durch die trockene Vermahlung von Kupferacetat-Monohydrat und Isonicotinsäure lässt sie sich in nur 10 Minuten herstellen. Die Autoren beschreiben Abweichungen des gemessenen Diffraktogramms von dem theoretischen, auf Basis dieser Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm, führten jedoch keine Untersuchungen des mechanochemisch synthetisierten Produkts durch. Im Rahmen dieser Arbeit wird belegt, dass dieses das Essigsäure-Solvat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{ CH}_3\text{COOH}$ ist.

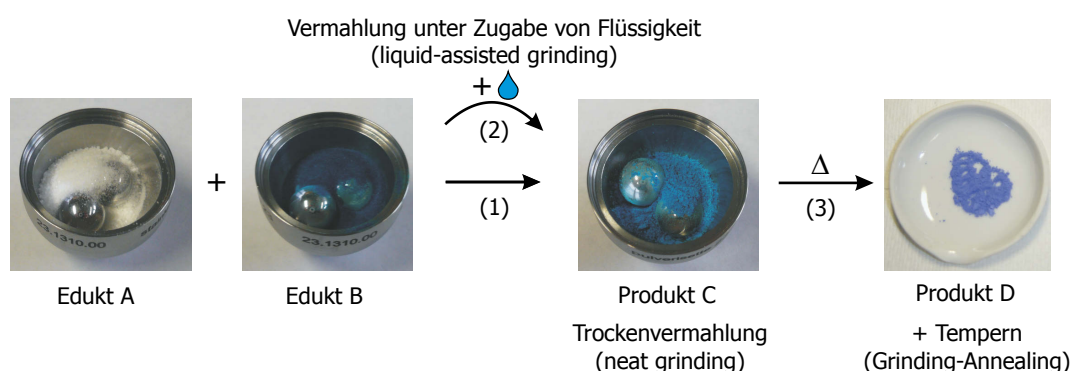


Abbildung 2.18: Mechanochemische Synthesen aus den Feststoff-Edukten A und B zu einem pulverförmigen Produkt C können (1) als Trockenvermahlung (neat grinding) oder (2) unter Zugabe einer geringen Menge an Flüssigkeit (liquid-assisted grinding LAG) durchgeführt werden. Durch Tempern des mechanochemischen Rohprodukts (3) kann zudem eine Umwandlung in Produkt D erfolgen (sog. Grinding-Annealing-Methode).

Beim **liquid-assisted grinding** (LAG) wird dem Reaktionsgemisch eine geringe Menge einer flüssigen Phase (meist Lösungsmittel) zugesetzt, um die mechanochemische Reaktion zu unterstützen bzw. in einigen Fällen zu ermöglichen [195, 196]. Diese Zugabe beschleunigt die Festphasenreaktion als eine Art Solvenskatalyse und wird auch als kneading oder solvent-drop/-assisted grinding bezeichnet. Der Einsatz von LAG stammt aus der mechanochemischen Kokristall-Synthese und kann zu verbesserten Ausbeuten und Reaktionsraten, kürzeren Reaktionszeiten, Produkten höherer Kristallinität und zu einem größeren Bereich an zugänglichen Edukten und Produkten führen [197, 198]. Der Mechanismus, wie die zugesetzte Flüssigkeit die mechanochemische Reaktivität erhöht, ist noch ungeklärt. Vermutet wird, dass es zu einer Art Elastifizierung durch die flüssige Phase kommt und somit die molekulare Diffusion im Reaktionsgemisch erhöht wird. Bei der mechanochemischen Synthese von porösen MOFs birgt LAG den interessanten Aspekt, dass die Flüssigkeit als Gastmolekül in das Netzwerk eingelagert werden kann. Solch mechanochemisch gebildete Wirt-Gast-Inklusion ist z.B. bei der Umsetzung von Kupferchlorid und dace unter Zugabe von DMSO oder Wasser zu beobachten [199].

In der zweistufigen **Grinding-Annealing-Methode** werden die durch Vermahlung hergestellten Verbindungen im Anschluss getempert, wodurch in einer Folgereaktion ein neues Produkt gebildet wird. Dieser Ansatz zur Darstellung von Koordinationspolymeren ist relativ neu und bislang nur Ligandenaustauschreaktionen bekannt, die unter Dehydratisierung oder Dehydrochlorierung verlaufen. Beispielsweise führt die trockene Vermahlung einiger Metallacetate ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) mit einem Cyano-Acetylacetonatliganden (CNacac) nicht wie bei anderen ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) direkt zu polymeren Strukturen, sondern zur Bildung monomolekularer hydratisierter Komplexe $M(\text{CNacac})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Durch Erhitzen geben diese die koordinierten Wassermoleküle ab und die dreidimensional-verknüpften Strukturen $[\text{M}(\text{CNacac})_2]_n$ entstehen [200]. Ein Beispiel für Reaktionen, deren Tempersschritt unter Dehydrochlorierung verläuft, sind die mechanochemischen Herstellungen verschiedener Salze (Pyridinium, Bipyridinium, Imidazolium) von Tetrachlorometallaten ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$) [201–203]. Durch Tempern verlieren diese gasförmiges HCl und es bilden sich verschieden dimensionale Koordinationspolymere aus.

Die Zahl der bislang erfolgreich durch diese Methode hergestellten Verbindungen ist noch relativ gering, so dass kaum verallgemeinernde Aussagen über das Gelingen einer Reaktion getroffen werden können. Eine erste systematische Studie mechanochemischer Reaktionen von verschiedenen organischen Liganden und Metallsalzen zeigt jedoch gewisse Trends bezüglich der Reaktivität der Feststoff-Edukte auf [204]. Bei den organischen Liganden wirken sich niedrige Schmelzpunkte begünstigend aus. Für die Metallsalze ist ein Einfluss der Basizität der Anionen zu beobachten, so ist z.B. die Bildung von Ameisen- oder Essigsäure energetisch mehr bevorzugt im Vergleich zur Bildung von Salpetersäure. Des Weiteren übt der Solvatisierungsgrad einen Einfluss aus, beispielsweise der Einsatz hydratisierter Metallsalze. Es wird angenommen, dass bei der mechanochemischen Reaktion freiwerdendes Wasser oder die entsprechenden Säuren als flüssige Phasen bei der Reaktion fungieren, die das Ablaufen der Reaktion begünstigen oder als Templat bei der Ausbildung poröser Strukturen dienen.

Kapitel 3

Materialien und Methoden

3.1 Präparative Methoden, Arbeitsgeräte und Chemikalien

3.1.1 Chemikalien

Alle festen Edukte wurden vor der Synthese mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Dies ermöglichte eine spätere Zuordnung von Reflexen eventuell noch vorhandenem Ausgangsmaterials in den Diffraktogrammen der Produkte. Mittels der Software EVA [205] wurde nach einer Untergrundkorrektur eine Suche in der programminternen Datenbank durchgeführt. Durch übereinstimmende Reflexlagen zeigte sich, dass alle Edukte röntgenographisch rein waren. Somit wurden die Chemikalien der entsprechenden Anbieter (siehe Tabelle 3.1) ohne weitere Aufbereitung eingesetzt.

Tabelle 3.1: *Liste der verwendeten Chemikalien.*

Name des Edukts	Summelformel	Reinheitsgrad	Anbieter
Cadmium(II)-acetat-Dihydrat	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98.0 \%$	Fluka
Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	99.0 %	J. T. Baker
Kupfer(II)-acetat-Monohydrat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98+ %	Sigma-Aldrich
Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.0 \%$	Fluka
Zink(II)-acetat-Dihydrat	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.5 \%$	Fluka
Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98.0 \%$	Merck
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99.0 %	Merck
Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 98.0 \%$	Merck
Kupfer(II)-formiat-Tetrahydrat	$\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	99.0 %	ABCR
Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	98.0%	ABCR
Oxalsäure-Dihydrat	$(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.0 \%$	Merck
Malonsäure	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	$\geq 99.0 \%$	Merck
Trimesinsäure	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$	95 %	Merck
4,4',4''-Benzentribenzoesäure	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_3$	$\geq 98.0 \%$	Merck
Picolinsäure	$\text{o-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{COOH})$	$\geq 98.0 \%$	Merck
Isonicotinsäure	$\text{p-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{COOH})$	$\geq 95.0 \%$	Fluka
Pyridin-2,6-dicarbonensäure	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$	99.0 %	Sigma-Aldrich
4,4'-Bipyridin	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	$\geq 99.0 \%$	Fluka
Nifedipin	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$	98 %	Sigma-Aldrich
Koffein	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	99 %	Sigma-Aldrich
Lidocain	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich

3.1.2 Mechanochemische Synthesen

Unter Mechanochemie werden diejenigen Reaktionen von Festkörpern zusammengefasst, die unter Einwirkung mechanischer Energie erfolgen. Diese Reaktionen verlaufen an den Grenzflächen der Feststoffe, weshalb auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet werden kann [206]. Als Voraussetzung sollten die Substanzen große Oberflächen aufweisen und in einem engen Kontakt miteinander stehen. Deshalb sind für die Durchführung von mechanochemischen Synthesen Kugelmøhlen geeignet. Es erfolgt eine Zerkleinerung der Edukte (größere Oberflächen) sowie eine ständige Durchmischung mit hohem Energieeintrag. Die Zerkleinerung ist auf Interaktionen von Pulver (Mahlgut), Kugeln und den Wänden des Gefäßes (Mahlbecher) sowie den entstehenden Reib- und Prallkräften zurückzuführen [169,207]. Charakteristisch ist bei dieser Art der Synthese das Entstehen von nanoskaligen Pulvern mit Dimensionen von 1 bis 100 nm [169]. In dem Mahlbecher der Møhle befinden sich die Edukte sowie eine bestimmte Anzahl von Kugeln. Mahlbecher und Kugeln sollten aus dem gleichen Material bestehen. Es gibt für verschiedene Anwendungen unterschiedliche Materialien, neben dem hier verwendeten Edelstahl auch Achat, Keramik und Wolframcarbid [207]. Die Größe des Mahlbeckers sowie die Größe und Anzahl der Kugeln richten sich dabei nach der Ansatzmenge. Als optimal wird ein Füllgrad von zwei Dritteln des Beckers beschrieben, mit jeweils einem Drittel Mahlgut bzw. Kugeln. Es gibt verschiedene Møhlentypen, die je nach ihrem Aufbau physikalisch als offene oder geschlossene Systeme betrachtet werden können. In offenen Systemen, wie z.B. einigen Mörsermøhlen, ist es zwar möglich während der Reaktion weitere Edukte zuzugeben (analog einem Tropftrichter), jedoch bergen sie den Nachteil schlecht kontrollierbarer Syntheseparameter [206]. Aus diesem Grund ist der Einsatz geschlossener Systeme populärer, typischerweise werden Kugelmøhlen verwendet. Je nach Bewegungsart der Mahlbecher unterscheidet man unter anderem in Planeten-Kugelmøhlen und Schwingmøhlen. Im Allgemeinen ist der Energieeintrag von Planeten-Kugelmøhlen sehr viel größer, woraus höhere Temperaturen und ein Überdruck im Inneren des Mahlbeckers resultieren. Dies ist ungeeignet bei Verwendung von empfindlichen organischen Edukten, wie sie teilweise für die Herstellung von MOFs genutzt werden. In dieser Arbeit wurde deshalb eine Schwingmøhle für die Synthesen eingesetzt. Bei dieser wird der Mahlbecher in vertikaler Lage mit großer Amplitude und hoher Frequenz zum Schwingen gebracht. Das Mahlgut sammelt sich in den Stirnflächen der Mahlbecher und wird von den trägen Kugeln mit hoher Energie getroffen. Der Energieeintrag ist ausreichend hoch um die Reaktionen zu initiieren, jedoch nicht so hoch, dass empfindliche Edukte zerstört werden. Zudem ist in Schwingmøhlen der Durchmischungsprozess durch die stete Hin-und-Her-Bewegung effektiver als in Planeten-Kugelmøhlen und somit die Synthesenzeiten kürzer [206].

Das Prinzip der mechanochemischen Synthesen in Kugelmøhlen besteht in der Übertragung kinetischer Energie von den Kugeln auf das Pulver. Die in den Mahlbeckern befindlichen Kugeln werden durch das Schwingen der Møhle mit einer gewählten Frequenz bewegt. Ihre kinetische Energie ist dabei von der Masse m der Kugeln und von deren erreichter Geschwindigkeit v abhängig, wobei v wiederum bestimmt wird durch die Beschleunigung a und die freie Weglänge D (von Null bis v_{\max}) [169,208]:

$$E_{kin}(Kugel) = \frac{m(Kugel) \cdot v^2}{2}; v = \sqrt{2aD}.$$

Bei der verwendeten Schwingmühle entspricht D der Amplitude, die zusammen mit der Frequenz maßgebend für die Beschleunigung ist. Die Energieübertragung erfolgt durch Stöße beim Auftreffen der Kugeln auf das Mahlgut. Die Vorgänge im Inneren der Kugelmühle sind weitgehendst unaufgeklärt, da sie eine Art *black box*-Reaktor darstellt [169]. Zudem sind die ablaufenden Prozesse sowohl abhängig von den vorliegenden Substanzen und der Art der Reaktion, als auch von den gewählten Reaktionsbedingungen. Somit sind die wenigen, bereits entwickelten Modelle (z.B. „hot spot“-Theorie oder „Magma-Plasma“-Modell für anorganische Systeme [209, 210]) sehr eingeschränkt in ihrer Anwendbarkeit. Durch die Verwendung von Mahlbechern aus durchsichtigem Quarz wurden erste optische Untersuchungen der Prozesse möglich, woraus verbesserte Modellierungen und Berechnungen resultierten [211–213]. Des Weiteren können durch Einsatz von Mess-Systemen, die in der Kappe des Mahlbeckers integriert sind (z.B. GrindControl (*Retsch*)), online-Verfolgungen der Parameter Druck und Temperatur während des Mahlprozesses durchgeführt werden.

Mechanistisch betrachtet erfolgt die Induzierung der chemischen Reaktion beim Mahlprozess durch kurzfristig auftretende, aber teilweise erhebliche Druck- und Temperatursprünge beim Auftreffen der Kugeln auf Mahlgut und Becherwand. Unter Verwendung der Hertz'schen Stoßtheorie lässt sich berechnen, dass die Temperatur lokal steigt mit: zunehmender Frequenz der Mühle sowie Dichte/Radius/Anzahl der Kugeln und abnehmender Masse, Wärmekapazität und Nachgiebigkeit des Pulvers [169]. Erste theoretische Modellierungen erlaubten ein Abschätzen bestimmter Reaktionsparameter anhand von anorganischen Systemen, wobei lokale Temperaturspitzen von über 1000 K und Drücke mit mehreren tausend Atmosphären auftraten [214, 215]. Diese extremen Bedingungen treten jedoch nur für sehr kurze Zeit (10^{-8} s) und in kleinen Arealen (10^{-6} cm) auf und gelten nur für die untersuchten, stark exothermen Reaktionen. Bei rein organischen oder metallorganischen Umsetzungen sind diese Extremwerte nicht zu vermuten, da sonst Zersetzungsprozesse der empfindlichen Edukten zu beobachten wären. Für die mechanochemische Synthese von MOFs gibt es bislang keine modellhaften Beschreibungen der ablaufenden Prozesse. Jedoch wird angenommen, dass ähnliche Mechanismen zugrunde liegen könnten wie bei der mechanochemischen Herstellung von Kokristallen [216, 217]. Darunter finden sich Beschreibungen des molekularen Transports über Oberflächen oder auch innerhalb der Kristalle [218–220]. Des Weiteren wurde die Bildung von eutektischen [221] oder auch amorphen Zwischenstufen [222] beobachtet. Bei Verwendung von Edukten mit niedrigen Schmelzpunkten kann durch die mechanochemische Synthese die Temperatur im Gefäßinneren kurzzeitig soweit ansteigen, dass es zum lokalen Schmelzen der Substanzen kommt und somit die Reaktionen in der flüssigen Phase stattfinden.

Die mechanochemischen Synthesen dieser Arbeit wurden in einer Schwingmühle Pulverisette 23 der Firma *Fritsch* durchgeführt. Diese ermöglicht Reaktionen bei Frequenzen von 15 - 50Hz (900 - 3000 Schwingungen pro Minute bei 9 mm Amplitude, 90W). Durch einen Gleichstrommotor mit einem Hubkolbengetriebe wird die Drehbewegung in eine vertikale Schwingbewegung umgesetzt. Die verwendeten Mahlbecher (5, 10 und 15 ml Fassungsvermögen) und die Kugeln (Durchmesser 0.5, 1 und 1.5 cm) bestanden aus Edelstahl. Eine Übersicht der durchgeführten Synthesen mit Angabe aller Reaktionsparameter findet sich in Tabelle ?? im Anhang. In der Regel wurden 10 ml Mahlbecher und zwei bis drei 1 cm große Kugeln für die Umsetzungen verwendet, wobei die Masse des trockenen Eduktgemisches in etwa 1 g betrug. Die Reaktionszeit und die Frequenz der Kugelmühle wurden an die jeweiligen Produkte angepasst und lagen im Allgemeinen zwischen 10 - 25 Minuten bzw. 30 - 50 Hz.

Zur Messung der Temperatur des Reaktionsgemisches im Inneren des Mahlbechers wurde ein kontaktloses Infrarot-Thermometer MSPlus (Firma *optris*, Temperaturbereich: -32 - 530°C, Messfleckgröße: ca. 1 cm) eingesetzt. In Intervallen von 5 Minuten wurde die Mühle angehalten, die Mahlbecher geöffnet und die Temperatur in einem gleichbleibenden Abstand zur Probe mittels einer Dreifachmessung bestimmt.

3.2 Analytische Methoden und Messgeräte

Die analytischen Verfahren, die zur Bestimmung verschiedenster Eigenschaften der Substanzklasse der MOFs eingesetzt werden können, sind vielseitig und führen zu komplementären Informationen (s. Abb. 3.1). Aufgrund ihrer Kristallinität ist zur Strukturaufklärung von MOFs die Röntgenbeugung das geeignetste und am häufigsten eingesetzte Verfahren. Werden bei der Synthese geeignete Kristalle erhalten, kann mithilfe der Einkristalldiffraktometrie die Struktur der Verbindung bestimmt werden. Bei der Herstellung von MOFs, und das nicht nur bei der mechanochemischen Synthese, werden die Produkte jedoch häufig in Pulverform erhalten. Durch einige Eigenschaften, wie z.B. ihrer Schwerlöslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln, sind Umkristallisationsverfahren oder seeding-Experimente häufig nicht erfolgreich zur Zucht ausreichend großer Einkristalle. In diesen Fällen kann die Röntgenpulverdiffraktometrie zur Charakterisierung der Produkte eingesetzt werden.

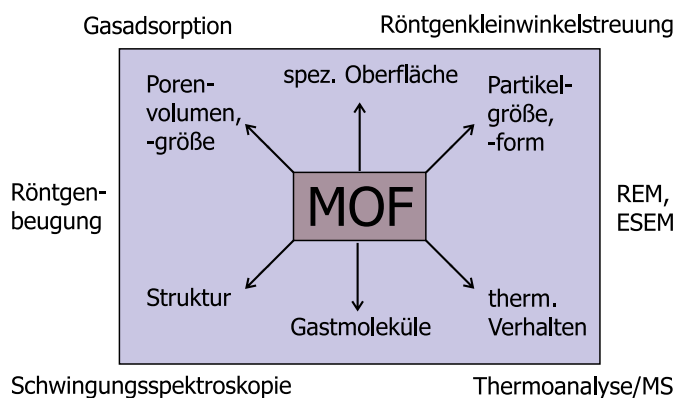


Abbildung 3.1: Übersicht analytischer Methoden, die zur Ermittlung charakteristischer Eigenschaften von MOFs eingesetzt werden können.

In Ergänzung dazu, bzw. bei dem Vorliegen amorpher Phasen, werden weiterhin häufig spektroskopische Verfahren zur Ermittlung der Koordinationsverhältnisse in den Verbindungen eingesetzt. Untersuchungen von Infrarot-Absorptionen oder Raman-Verschiebungen können wichtige Anhaltspunkte bei der Strukturaufklärung liefern. Sind die Produkte poröse Verbindungen, ist die Bestimmung von Eigenschaften wie dem Grad der Porosität, der spezifischen Oberfläche und den Adsorptionskapazitäten für bestimmte Gase von großem Interesse. Dafür eignen sich Methoden wie Gasadsorptionsmessungen oder auch die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS). Informationen über das thermische Verhalten können über thermoanalytische Verfahren erhalten werden. Dabei werden energetische Veränderungen über Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Gewichtsänderungen über Thermogravimetrie (TG) bzw. Differenz-Thermogravimetrie (DTG) festgestellt. Werden diese Verfahren an einen massenspektrometrischen Detektor gekoppelt (TA/MS), sind zusätzlich flüchtige Bestandteile (z.B. Gastmoleküle), die beim Erhitzen freigesetzt werden, charakterisierbar. Bildgebende Verfahren zur Bestimmung der Partikelform und -größe sind je nach gewünschter Vergrößerung Rasterelektronenmikroskopie (REM), ESEM (environmental scanning electron microscopy) oder der Einsatz des klassischen Lichtmikroskops.

3.2.1 Röntgenographische Verfahren

Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen wurden 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt [223] und umfassen im elektromagnetischen Spektrum den Wellenlängenbereich von 10^{-8} - 10^{-12} m (bzw. Photonenenergien von 100 eV bis einige MeV). Bei der Röntgenbeugung werden Wellenlängen entsprechend dem Größenbereich von chemischen Bindungen eingesetzt, im Allgemeinen ein Bereich von 0.2 - 2.5 Å (20 - 250 pm). Die Erzeugung der Röntgenstrahlung erfolgt durch das elektrische Heizen einer Glühkathode (meist Wolfram). Die austretenden Elektronen werden durch Anlegen einer Hochspannung (20 - 50 kV) zu einer gekühlten Anode (z.B. Kupfer) hin beschleunigt. Die in Röntgenröhren erzeugte Strahlung besteht aus zwei überlagernden, mechanistisch verschiedenen Bestandteilen (s. Abb. 3.2) [224].

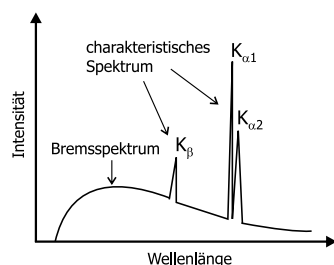


Abbildung 3.2: Darstellung eines Röntgenspektrums.

Die kontinuierliche Röntgenstrahlung entsteht, indem ein hoch beschleunigtes Elektron durch das umgebende elektrische Feld eines Atomkerns des Anodenmaterials abgebremst wird, weshalb sie auch als **Bremsstrahlung** bezeichnet wird. Dabei wird ein geringer Teil der kinetischen Energie in Form von Quanten kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung freigesetzt.

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, wenn die kinetische Energie des auf die Anode treffenden Elektrons ausreichend hoch (größer als die Ionisierungsenergie) ist, um dort ein kernnahes Elektron herauszuschlagen. Das Atom gelangt in einen angeregten Zustand und stabilisiert

sich durch Aufnahme eines Elektrons aus einem energetisch höher liegenden Niveau, wobei die Energiedifferenz als Strahlungsquant abgegeben wird. Diese emittierte Linienstrahlung ist charakteristisch für jedes Anodenmaterial und dem kontinuierlichen Spektrum überlagert. Stammt das Elektron beim Übergang auf die innerste Schale K aus der L-Schale, entsteht die sogenannte K_{α} -Linie, bei Elektronen aus der M-Schale entsteht die K_{β} -Linie. Das Verhältnis von K_{β} zu K_{α} beträgt ca. 1:5 [225]. Für die Röntgenbeugung wird monochromatische Strahlung benötigt, weshalb die Bremsstrahlung und der K_{β} -Anteil mit geeigneten Filtern, Kristallmonochromatoren oder Spiegeln größtmöglich eliminiert wird. Die Detektion erfolgt mittels Film, filmähnlichen Bildspeicherplatten (imaging plates) oder elektro-optischen Detektoren (z.B. Zählrohre, Flächendetektoren).

Röntgendiffraktometrie XRD

Die Röntgendiffraktometrie oder auch -beugung (XRD, engl. X-ray diffraction) stellt die wichtigste Methode zur Strukturaufklärung kristalliner Materialien dar. Sie bietet den Vorteil einer non-invasiven Probenuntersuchung. Die Beugung an mikrokristallinen Pulvern wird als Pulverdiffraktometrie bezeichnet und findet beispielsweise Einsatz bei der qualitativen und quantitativen Analyse von Phasengemischen und zur Bestimmung von Kristallitgrößen einer Probe. Die Einkristalldiffraktometrie ermöglicht die genaue Bestimmung der Symmetrie, Gitterkonstanten und Atompositionen im Festkörper, wodurch sämtliche geometrische Informationen einer Substanz zugänglich sind.

Beugung von Röntgenstrahlung

Kristalle besitzen dreidimensionale, periodisch aufgebaute Strukturen und können somit als Beugungsgitter für Röntgenstrahlen dienen. Bedingung für die Beugung ist, dass die Gitterabstände (= chemische Bindungslängen) die gleiche Größenordnung wie die einfallende Wellenlänge besitzen. Das Prinzip beruht auf Wechselwirkungen zwischen den Röntgenstrahlen und der Elektronendichteverteilung ρ um die Atomkerne des Kristalls. Die Röntgenbeugung wurde 1912 von W.L. und W.H. Bragg auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls zurückgeführt [226]. Als **Netzebenen** bezeichnet man Schichten von identischen Atomen im Kristall. Die Lage einer Schar paralleler Netzebenen wird im reziproken Gitter durch die **Miller'schen Indizes hkl** angegeben. Der Einfallswinkel θ , unter dem der Röntgenstrahl auf die Netzebene trifft, entspricht dem Austrittswinkel der gebeugten Strahlung (Reflexionsgesetz). Der Winkel zwischen ein- und ausfallendem Strahl wird *Beugungswinkel* 2θ genannt. Eine Reflexion der Röntgenstrahlen

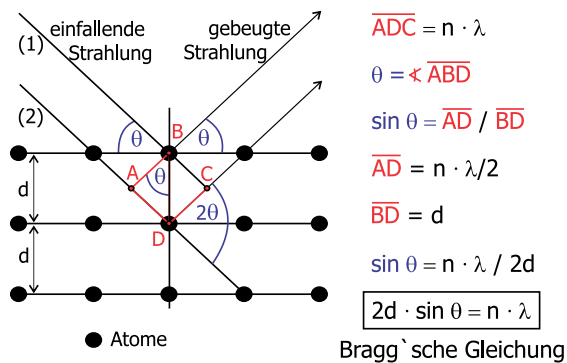


Abbildung 3.3: Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallnetzebenen und Herleitung der Bragg'schen Gleichung.

an den Kristallebenen ist nur unter bestimmten Orientierungen von Strahlenquelle und Detektor zu beobachten, wenn die Bedingungen für konstruktive Interferenz erfüllt sind. Für jede Schar von parallelen Netzebenen gibt es demnach nur bestimmte Winkel, unter denen eine Reflexion auftritt, diese werden auch als *Bragg- oder Glanzwinkel* bezeichnet. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, legt ein an einer tieferen Netzebene gebeugter Strahl (2) einen längeren Weg zurück als (1). Diese als *Gangunterschied* bezeichnete Wegdifferenz ist abhängig vom *Netzebenenabstand* d und berechnet sich zu

$2d \cdot \sin \theta$. Die an den verschiedenen Netzebenen gebeugten Strahlen interferieren miteinander. Zur gegenseitigen Verstärkung (konstruktive Interferenz) müssen die an zwei benachbarten Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen in gleicher Phase schwingen, wofür ihr Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der einfallenden Wellenlänge λ betragen muss. Der Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d und dem Winkel θ , unter dem eine Reflexion von der Netzebenenschar hkl stattfindet, stellt die **Bragg'sche Gleichung** her.

Die Beugungswinkel bzw. d -Werte aller möglichen Atomebenen und die Intensität eines Reflexes sind charakteristisch für eine bestimmte Kristallstruktur. Somit kann über die Röntgenbeugung ein Material identifiziert werden. Zudem bietet die Bragg'sche Gleichung den mathematischen Hintergrund zur Bestimmung der Kristallstruktur aus dem erzeugten Beugungsbild, wodurch für unbekannte Verbindungen eine Strukturaufklärung aus den Röntgen-Pulverdaten gelingen kann.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulver sind polykristalline Materialien und bestehen aus vielen kleinen Kristalliten, die willkürlich angeordnet sind. Der auftreffende Röntgenstrahl wird an all denjenigen Kristallflächen gebeugt, für die die Bragg'sche Bedingung erfüllt wird. Die gebeugten Strahlen sind deshalb in alle Raumrichtungen orientiert, so dass aus den Beugungswinkeln jedes Kristallits ein Kegel von Vektoren entsteht, dessen halber Öffnungswinkel 2θ beträgt. Das zweidimensionale Beugungsbild eines Pulvers ist demnach kein Punkt-Muster wie bei Einkristallen, sondern besteht aus konzentrischen Kreisen. In der Röntgenpulverdiffraktometrie werden die eindimensionalen Beugungsmuster in Form von Intensität als Funktion des Beugungswinkels 2θ eines Pulvers aufgezeichnet, die als Diffraktogramm bezeichnet werden. Jedes Signal im Diffraktogramm korrespondiert zu einer Beugung von einer bestimmten Art von atomaren Ebenen und wird Reflex genannt. Der Abstand der Netzebenen d kann über die Bragg'sche Gleichung berechnet werden, da die eingesetzte Wellenlänge des Röntgenstrahls bekannt ist. Das Diffraktogramm enthält die Informationen der Reflexlage, -intensität und -breite und gibt über sein Untergrundsignal zudem Auskunft darüber, ob amorphe Bestandteile in der Probe vorhanden sind. Die Lage eines Reflexes beinhaltet die verschlüsselte Angabe der Position von den Atomen. Die Intensität des Signals kann dabei Auskunft über die Besetzung liefern. Die Breite eines Reflexes wird zumeist als Halbwertsbreite FWHM (full width half maximum - Breite bei halber Höhe des Intensitätsmaximus) angegeben. Aus diesem Wert kann über die Debye-Scherrer-Gleichung [227] die durchschnittliche Größe L der Kristallite eines Pulvers berechnet werden (der Faktor k wird im Allgemeinen als konstanter Wert von 0.89 betrachtet):

$$L = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{k \cdot \lambda}{\cos\theta \cdot FWHM}.$$

Da das Diffraktogramm charakteristisch für jede Struktur ist, wird die Pulverdiffraktometrie zumeist als qualitative Methode verwendet, um das Vorhandensein einer bekannten Verbindung in einer Probe festzustellen bzw. auszuschließen oder auch zur Reinheitsprüfung. Die Empfindlichkeit der Methode ist relativ gering. Amorphe Bestandteile der Probe oder Verunreinigungen unter 3 % können im Allgemeinen nicht nachgewiesen werden. Gut geeignet ist die Röntgenbeugung für die Untersuchung von Mischungen kleiner Kristalle und zur Bestimmung von Phasendiagrammen, wobei man bei ausreichender Konzentration durch Vergleich der Intensitäten Aussagen über Zusammensetzung und quantitativen Anteil der Phasen erhält.

Die Messungen wurden am Diffraktometer D5000 der Firma *Siemens* durchgeführt. Die Arbeitsleistung betrug 30 mA und 40 kV. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mittels monochromatisierter Cu- K_α -Strahlung der Wellenlänge 1.5417 Å. Aufgezeichnet wurde stets ein Winkelbereich von 5-65° 2θ . Dieses Gerät arbeitet nach dem Fokussierprinzip von Bragg-Brentano. Im Mittelpunkt des Messkreises befindet sich das ebene Pulverpräparat auf einem flachen Probenträger und wird mit einer sich bewegenden Röntgenquelle bestrahlt. Simultan wird die gebeugte Strahlung des gleichen Winkels durch einen sich ebenfalls bewegenden Detektor erfasst, wodurch alle Reflexe, welche die Bragg'sche Gleichung erfüllen, aufgezeichnet werden können.

Die flache Probenpräparation führt mitunter zu dem Nachteil, dass bei einigen Proben Textureffekte in den Diffraktogrammen auftreten können. Dies geschieht bei orientierten Kristalliten, die eine Vorzugsrichtung aufweisen, und führt zu Verfälschungen der Reflexintensitäten. Um dies zu umgehen, wurden einige Messungen am D8-Diffraktometer der Firma *Bruker* durchgeführt. Dieses Gerät misst in Transmission. Die Probenpräparation erfolgte in Kapillaren aus Borosilikatglas (0.3-0.5 mm Innendurchmesser). Eine Rotation der Kapillaren während der Messung ermöglicht eine starke Minimierung von Textureffekten. Zudem erreicht dieses Gerät eine höhere Empfindlichkeit aufgrund erhöhter Intensität und

besserem Signal-Rausch-Verhältnis.

Die Auswertung der gemessenen XRD-Daten erfolgte mittels der Software EVA (*DiffracPlus*) [205]. Dafür wurden alle Messungen zunächst einer Untergrund-Korrektur unterzogen. Die erhaltenen Diffraktogramme der Produkte wurden mit denen der entsprechenden Edukte verglichen. Das Entstehen einer neuen Phase ist an der Bildung von Reflexen zu erkennen, die keinem der Edukte zugehörig sind. Wird im Diffraktogramm eine Reaktion festgestellt, erfolgt ein Abgleich mit verschiedenen Datenbanken, um festzustellen, ob die Verbindung bereits bekannt ist und somit identifiziert werden kann, oder ob es sich um eine neue Verbindung handelt (s. Abb. 3.4). Die Software EVA ermöglicht programmintern einen Abgleich mit der Pulver-Datenbank des JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Die Daten sind

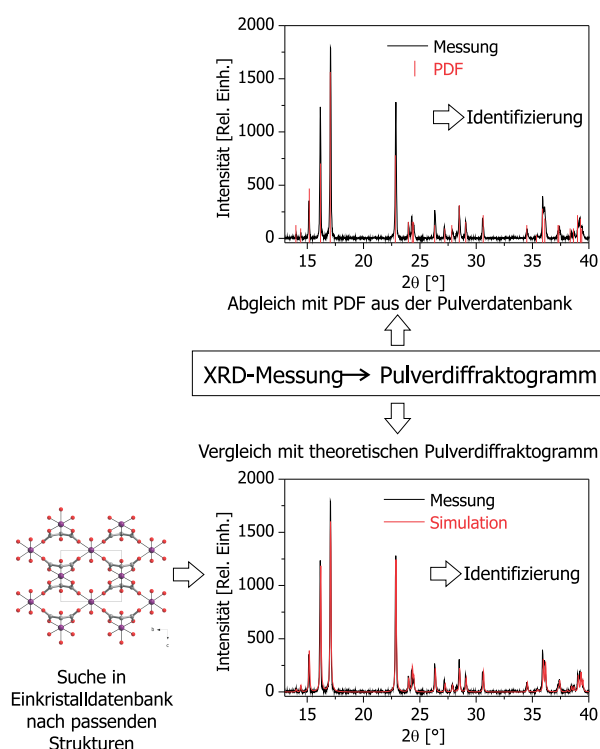


Abbildung 3.4: Identifizierung einer Verbindung mittels XRD am Beispiel von $[Co(OS)(H_2O)_2]_n$ (PDF:00-024-1644, CCDC: 231721 [228].)

dort als sogenanntes PDF (powder diffraction file) in Form von Balkendiagrammen (Reflexlage und -Intensität) abgelegt. Zusätzlich wurde ein Abgleich mit der Einkristalldatenbank CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) durchgeführt, die bereits veröffentlichte Strukturen in Form von CIF-Dateien (crystallographic information file) enthält. Eine CIF-Datei enthält alle dreidimensionalen Informationen einer Kristallstruktur und ermöglicht über die Simulation eines theoretischen Pulverdiffraktogramms (z.B. mittels der Software Mercury [229]) einen Vergleich mit der Messung. Zeigt ein gemessenes Diffraktogramm keine Reflexe der Edukte und kann keiner Verbindung aus den Datenbanken zugeordnet werden, wird eine Indizierung des Diffraktogramms und der Versuch einer Strukturlösung aus den Pulverdaten unternommen.

Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten

Für die Strukturaufklärung unbekannter Substanzen, die nur als feinkristalline Pulver oder in Form fehlgeordneter Einkristalle hergestellt werden können, ist der Einsatz der Einkristallstrukturanalyse nicht möglich. Durch verbesserte Messtechniken ist die Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten jedoch inzwischen eine gute Alternative geworden, auch wenn die Anzahl der auf diese Weise gelösten Strukturen noch immer gering ist. Das zentrale Problem bei dieser Methode ist, dass das dreidimensionale Beugungsbild der Einkristallbeugung auf eine Dimension reduziert wird. Dies führt zu Überlagerungen von Reflexen und somit zu einer geringeren Genauigkeit bei der Bestimmung der Intensitäten. Kristallstrukturen aus Pulverdaten können deshalb (noch) nicht mit der gleichen Routine bestimmt werden wie mit Einkristalldaten.

Bei diesem Verfahren besteht die Auswertung des Diffraktogramms zunächst in einer Indizierung, d.h. den Reflexen werden die Miller'schen Indizes hkl zugeordnet und aus der Position der Reflexe die Abmessungen der Elementarzelle (Gitterparameter) der untersuchten Probe bestimmt. Der Netzebenenabstand d kann unter Verwendung der Bragg'schen Gleichung über die gemessenen Beugungswinkel (λ ist bekannt) berechnet werden. Über den bestehenden Zusammenhang von d , den hkl -Werten und den Gitterkonstanten a , b und c der Elementarzelle, können letztere unter Kenntnis des vorliegenden Kristallsystems bestimmt werden.

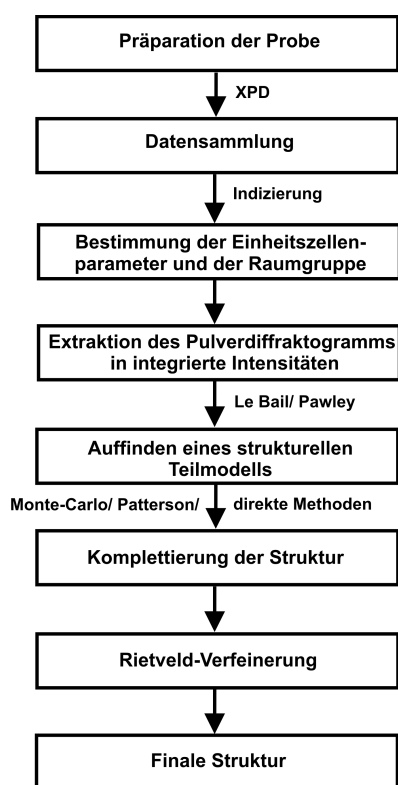


Abbildung 3.5: Vorgehen bei der Strukturlösung aus Pulverdaten

Für die Indizierungen dieser Arbeit wurden die Programme FOX [230], EXPO [231] und TREOR [232] verwendet. Im Allgemeinen sind bei ausreichender Datenqualität Indizierungen für hochsymmetrische Verbindungen leicht möglich. Bei Strukturen, die hingegen in einer niedrigen Symmetrie kristallisieren, können dabei Probleme auftreten, da die Anzahl von Reflexen und somit deren Überlagerungen zunehmen. Im Anschluss an die Indizierung wird der Versuch einer Strukturlösung unternommen. Beispielsweise eignet sich dafür das Programmpaket FOX [230]. Es ermöglicht ab-initio-Strukturbestimmungen aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen über einen iterativen Prozess, der aus der Generierung eines Strukturmodells unabhängig vom experimentellen Pulverdiffraktogramm, der Simulation dessen Beugungsdiagramms und dem anschließenden Vergleich der simulierten mit den gemessenen Daten beruht. Über verschiedene Optimierungsstrategien (z.B. Monte Carlo, simulated annealing) wird diejenige Kristallstruktur bestimmt, die am besten mit den experimentellen Daten in Einklang steht. Die Strukturlösung wird anschließend durch eine Rietveld-Verfeinerung abgeschlossen.

Röntgenkleinwinkelstreuung SAXS

Röntgenkleinwinkelstreuung SAXS (engl. Small-Angle X-ray Scattering) ist eine Methode der Röntgenstreuung, bei der Röntgenstrahlen im Wellenlängenbereich von typischerweise 0.1-0.2 nm eingesetzt werden [233]. Treffen diese auf ein festes oder flüssiges Material, das Bereiche unterschiedlicher Elektronendichte aufweist, kommt es zur Entstehung von Streustrahlung. Mit einem geeigneten Detektor wird deren Intensitätsverteilung als Funktion des Streuvektors q gemessen. Die Einführung des Streuvektors q bewirkt eine wellenlängenu-nabhängige Information über den Streuwinkel θ :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Aus der Streukurve können direkt einige wichtige Parameter bestimmt werden, wie z.B. der Guinier-Radius zur Abschätzung der räumlichen Ausdehnung des untersuchten Partikels oder die Abstandsverteilungsfunktion. Der typische, durch SAXS erfassbare Größenbereich liegt zwischen 1 - 100 nm, weshalb die Methode für die Untersuchung von Nanostrukturen (z.B. (Bio-)Polymere, Flüssigkristalle, nanoporöse Materialien) eingesetzt wird und die Klärung vielfältiger Fragestellungen ermöglicht. Für monodisperse Partikelsysteme können z.B. Parameter wie Streumassenradius des Partikels, Partikelform in Lösung und Molekulargewicht des Partikels pro Längen-/Flächeneinheit ermittelt werden. Aus konzentrierten Lösungen kann der Strukturfaktor der Lösung bestimmt werden. Liegen polymere Systeme vor, kann SAXS Fragen bezüglich Verknäuelungsgrad oder Domänenstruktur aufklären. Für Flüssigkristalle sind Symmetrie und Dimensionen des Gitters ermittelbar. Zudem ermöglicht die Methode bei porösen Strukturen die Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche und kann Informationen zur Porengröße und -form liefern. Dazu wird jedoch die Kenntnis der genauen Dichte und des Porenvolumenanteils der Verbindung benötigt, welche über andere analytische Techniken wie Pyknometrie und Gasadsorption bestimmt werden können. Da die Methode non-invasiv ist, können makro- und supermolekulare Strukturen in ihrer natürlichen Umgebung bzw. unter funktionsrelevanten chemischen und physikalischen Bedingungen studiert werden. Die Methode reagiert zudem sensitiv auf geringe Änderungen in der Nanostruktur, so dass chemische Prozesse, z.B. frühe Stadien der Kristallisation oder strukturelle Veränderungen infolge modifizierter Umgebungsbedingungen, in situ bei hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden können. Die SAXS-Messungen wurden an dem Gerät SAXSess (*Anton Paar*) durchgeführt, welches mit einer Kratky-Kamera und einem Röntgen-Generator PW3830 (*PANalytical*) ausgestattet ist. Es wurde eine Feinfokus-Röntgenröhre (Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.1542$ nm) bei 40 kV und 50 mA eingesetzt. Eine fokussierende Multi-Layer-Optik und ein Blockkollimator ermöglichen einen monochromatischen Primärstrahl mit einem geringen Untergrundsignal. Die pulverförmigen Proben wurden zur Messung zwischen Aluminiumfolie präpariert. Die Detektion erfolgte mittels einer CCD-Kamera in einem Bereich von $q = 0.06$ bis 6.0 nm^{-1} .

Synchrotron-XRD

Elektrisch geladene Teilchen setzen durch Beschleunigung, Abbremsung oder Änderung ihrer Flugrichtung Energie in Form elektromagnetischer Strahlung frei (z.B. Bremsstrahlung in Röntgenröhren). Diese wird als Dipolstrahlung bezeichnet und wurde 1888 von H.R.Hertz entdeckt. Ein Elektron, welches sich kontinuierlich auf einer Kreisbahn bewegt, emittiert aufgrund der ständige Richtungsänderung gleichmäßig elektromagnetische Wellen in alle Richtungen. Wird es dabei auf sehr große Geschwindigkeiten beschleunigt, wird ein Großteil der Strahlung in Flugrichtung ausgesendet. Diese intensive und breitbandige Vorwärtsstrahlung wird als **Synchrotronstrahlung** bezeichnet. Die Entdeckung dieses Effekts und die Entwicklung des ersten Synchrotrons erfolgten in den 1940er Jahren [234]. Die Synchrotronstrahlung ist eine besonders intensive und energiereiche elektromagnetische Strahlungsart. Im Vergleich zu herkömmlichen Röntgenröhren weist sie eine hohe Effizienz auf, ist stärker gebündelt und besitzt ein breites Frequenzspektrum (von Infrarot bis in den Röntgenbereich). Synchrotronquellen liefern eine hohe Brillanz von ungefähr $10^7 - 10^{11}$ Photonen pro Sekunden, womit die Intensität der Strahlung ca. eine Milliarde mal stärker ist als die traditioneller Röntgenstrahler. Die Strahlung ist polychromatisch und lässt sich mittels Monochromatoren auf eine beliebig wählbare Energie bzw. Wellenlänge einstellen. Aufgrund all dieser Vorzüge weist die Synchrotronstrahlung ein breites Anwendungsspektrum auf und wird für ein großes Gebiet von Charakterisierungsmethoden genutzt [235]. Beispielsweise sind zeitaufgelöste Messungen im Nanosekunden-Bereich möglich.

Ein Synchrotron ist ein Teilchenbeschleuniger. Mithilfe gebogener und präzise einstellbarer Elektro-Magneten wird ein geladener Partikelstrahl auf einer kreisförmigen Bahn gehalten, indem dieser durch starke Magnetfelder kurvenförmig in Richtung Mittelpunkt abgelenkt wird. Durch hochfrequente elektrische Wechselfelder werden die Elektronen kontinuierlich transversal auf sehr hohe kinetische Energien beschleunigt. Während des Beschleunigungsvorgangs wird die Stärke der Magnetfelder synchron mit der Teilchenenergie erhöht. Die Elektronen erreichen nahezu relativistische Geschwindigkeit und geben aufgrund der Radialbeschleunigung tangential zu ihrer Flugkurve einen großen Teil ihrer Energie in Form eines stark gebündelten Lichtstrahls (Synchrotronstrahlung) ab. Ist die Endenergie erreicht, werden die Teilchen durch einen sehr schnell gepulsten Ejektionsmagneten (Kickermagnet) ausgelenkt und zu den Experimenten geleitet. Der Austritt der Strahlung erfolgt an sogenannten Strahlrohren (Beamlines). Um die Strahlungsintensität zu verstärken, sind zusätzliche Parcoure von meterlangen Spezial-Magneten (Wiggler und Undulatoren) eingebaut, zwischen denen sich weitere Beschleunigungstrecken befinden. Sie bestehen aus einer Folge von kurzen Ablenkmagneten abwechselnder Polarität, wodurch die Elektronen durch mehrmalige Ablenkung eine stetige Auf- und Abbewegung erfahren und die Strahlungsintensität steigt (Wiggler ca. Faktor 10, Undulator bis zu tausendfach). Zusätzlich eingebaute Fokussierungsmagnete (Magnetlinsen) halten die Elektronen zu Bündeln zusammen. Damit diese keine Stöße mit Gasteilchen erfahren, liegt die gesamte Bahn in einem Röhrensystem mit Ultrahochvakuum. Ein Synchrotron kann nicht bei beliebig kleiner Strahlenergie betrieben werden, weshalb der Teilchenstrahl sich zunächst in einem Vorbeschleuniger (Mikrotron) befindet, bevor er mittels eines Injektionsmagnetes (Kickermagnet) auf die Synchrotronkreisbahn gelenkt wird.

Die maximale Teilchenenergie eines bestimmten Synchrotrons ist abhängig von der maximalen magnetischen Flussdichte der Ablenkmagneten B , vom Radius r des Rings und den Teilcheneigenschaften (q - Ladung). Es gilt für hohe Energien näherungsweise (c - Lichtgeschwindigkeit): $E_{\max} \approx r \cdot q \cdot B \cdot c$. In dieser Formel werden weder die Masse der Teilchen (vernachlässigbar), noch die Abgabe der Synchrotronstrahlung an den Beamline, berücksichtigt. Letzteres resultiert in einem Energieverlust, der durch die elektrische Beschleunigung ausgeglichen werden muss, weshalb die in Synchrotronen erreichten Elektronenenergien auf ca. 10 GeV limitiert sind. Der schematische Aufbau eines Synchrotrons

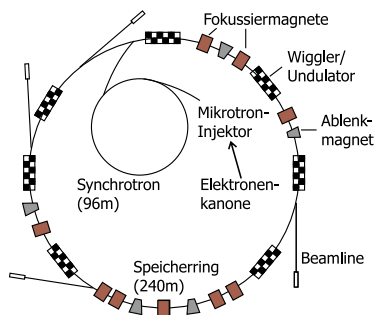


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Synchrotrons am Beispiel BESSY II.

ist anhand des Beispiels BESSY II (Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie Berlin) in Abb. 3.6 dargestellt. Im BESSY werden die Elektronen im Synchrotron auf eine Energie von maximal 1.7 GeV (theoretisches Maximum) beschleunigt und dann in den Speicherring injiziert. Je nach Art der Ablenkung können Photonenenergien bis etwa 15 keV erreicht werden. Für unterschiedliche Methoden und Anwendungen stehen verschiedene Beamlines zur Verfügung, an welchen sowohl undulator- als auch dipolbasierte Synchrotronstrahlung erzeugt wird. Die Synchrotron-XRD-Untersuchungen wurden an der Mikrofokus-Beamline μ -spot durchgeführt [236]. Die Fokussierung der Beamline ermöglicht eine Divergenz < 1 mrad (horizontal und vertikal) und Strahldurchmesser von 10-100 μm bei einem Photonen-

fluss von ca. 10^9 s^{-1} und einem Ringstrom von 100 mA. Die Experimente erfolgten bei einer Wellenlänge von typischerweise 1.03358 Å, wobei eine Doppelkristallmonochromator (Si 111) eingesetzt wurde. Die gebeugten Intensitäten wurden ca. 200 mm hinter der Probe von einem hochauflösenden zweidimensionalen Röntgendetektor (MarMosaic, CCD 3072 x 3072 Pixel) aufgezeichnet. Mittels der Software FIT2D [237] erfolgte eine Konvertierung der erhaltenen Beugungsbilder in Diffraktogramme von Streuintensität gegen den Streuvektor q .

Bei den Experimenten dieser Arbeit wurde Synchrotron-XRD sowohl genutzt, um mit Pulverproben gefüllte Kapillaren mit hoher Intensität zu messen, als auch um Untersuchungen in Lösung durchzuführen. Zur Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten sind qualitativ hochwertige Diffraktogramme notwendig. Die XRD-Messungen in rotierenden Kapillaren kann einerseits zur Vermeidung etwaiger Textureffekte einer Probe dienen, des Weiteren ermöglicht der Einsatz von Synchrotronstrahlung eine sehr viel höhere Intensität als die Röntgenstrahlung im Labor. Zur Messung der Kapillaren

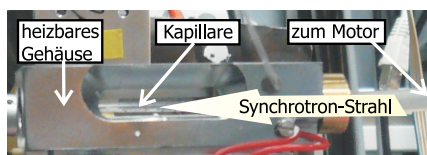


Abbildung 3.7: Probenhalterung zur Messung beheizbarer rotierender Kapillaren mittels Synchrotron-XRD.

wurde eine SpinCap-Halterung (*Hecus*) für den Einsatz am Synchrotron angepasst (s. Abb. 3.7). Durch die Kopplung mit einem Motor konnten die Kapillaren bei der Messung in variablen Geschwindigkeiten rotiert werden. Das Gehäuse ließ sich bis ca. 350°C beheizen, so dass die Untersuchung von thermischen Phasenübergängen sowie Desolvatisierungen ermöglicht wurde.

Für die Synchrotron-XRD-Untersuchungen in Lösung wurde ein akustischer Levitator als Probenträger eingesetzt, der eine kontaktfreie Untersuchung von Kristallisationsprozessen ermöglicht. Das Funktionsprinzip der sogenannten Ultraschallfalle beruht auf der Erzeugung einer stehenden Welle und wird im Folgenden kurz erläutert. Eine von einem Schallgeber abgegebene Ultraschall-Welle (58 KHz, 160 db) wird von einem gegenüberliegenden Reflektor zurückgeworfen. Um eine stehende Welle zu erzeugen, muss der Schallgeber-Reflektor-Abstand so eingestellt werden, dass er ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt. Ist diese Bedingung erfüllt, können in den entstehenden Knotenpunkten der stehenden Welle mittels einer Eppendorf-Pipette Flüssigkeitsmengen von ca. 4 μl levitiert werden. Diese schwebenden Tropfen können in den Strahl der Beamlinie gebracht und mittels Synchrotron-XRD untersucht werden. Des Weiteren ermöglicht die Verwendung der Ultraschallfalle eine leichte Kopplung mit anderen analytischen Techniken, wie beispielsweise Ramanspektroskopie. Um Ramanspektren simultan zu den XRD-Messungen aufzuzeichnen, wurde ein fiberoptisches RXN-Spektrometer (*Kaiser Optical Systems*) verwendet, das mit einem Diodenlaser (785 nm) und einem thermoelektrisch-gekühlten CCD-Detektor ausgestattet ist.

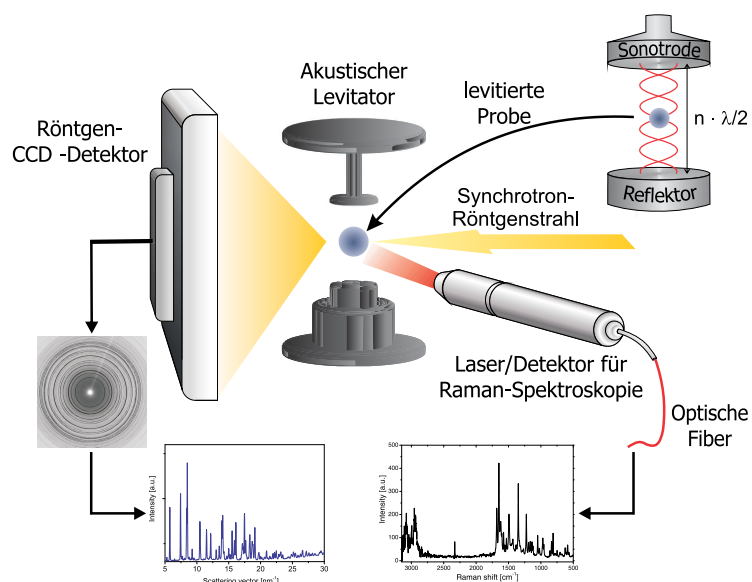


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung zur simultanen Messung von Synchrotron-XRD und Raman-Spektroskopie an einem schwebenden Tropfen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS

Die Photoelektronenspektroskopie ist ein auf dem äußeren photoelektrischen Effekt basierendes Verfahren, das zur zerstörungsfreien chemischen Analyse von Feststoffoberflächen eingesetzt wird [238]. Es ermöglicht Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung, die Bindungsverhältnisse und die elektronische Struktur der Probe. Je nach verwendeter Anregungsquelle wird das Verfahren weiter unterteilt. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden Röntgenstrahlen in einem energetischen Bereich von 100 - 1500 eV eingesetzt (typischerweise Mg-K_α- oder Al-K_α-Strahlung).

Wird ein Festkörper elektromagnetischer Strahlung ausreichend hoher Energie ausgesetzt, werden Photoelektronen aus seiner Oberfläche emittiert. Für die Erklärung dieses, als äußerer Photoeffekt bezeichneten, Vorgangs (1887 entdeckt von H. Hertz und W. Hallwachs), erhielt A. Einstein 1921 den Nobelpreis. Mit Hilfe der von ihm aufgestellten lichtelektrischen Gleichung kann die kinetische Energie E_{kin} des emittierten Photoelektrons berechnet werden, in Abhängigkeit der Energie des eingestrahnten Photons $E_{\text{Photon}} = h\nu$ und der Bindungsenergie E_B seines Zustandes:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - E_B - \Phi$$

Die Messungen beruhen darauf, dass die Probe mit Photonen bekannter Energie bestrahlt wird und die Energien der aus oberflächennahen Atomen emittierten Elektronen gemessen wird (Informationstiefe bei XPS ca. 1 - 2 nm). Dies ermöglicht die Berechnung der Bindungsenergie der Photoelektronen. Da E_B eine für das Atom und das Orbital, aus dem es stammt, charakteristische Größe ist, können Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse der Elektronen in der Probe gezogen werden. Die sich auf die Austrittsarbeit des Spektrometers beziehende, oberflächenspezifische Größe Φ wird über Kalibrierung ermittelt. Bei XPS werden durch den Einsatz der energiereichen Röntgenstrahlung Elektronen aus den inneren Orbitalen der Atome (Rumpfelektronen) herausgelöst, deren Emissionslinien im Spektrum ausgewertet werden. Da die Bindungsenergien von Rumpfelektronen durch den Verbund in einem Festkörper nur wenig beeinflusst werden, kann ihre gemessene Energieverteilung zur Identifizierung der einzelnen Atomsorten eingesetzt werden.

Elektronenspektrometer bestehen aus einer Anregungsquelle, einem Analysator sowie einem energiedispersiven Detektor. Als Anregungsquelle für XPS dient charakteristische Röntgenstrahlung. Ein hemisphärischen Analysator werden die emittierten Elektronen nach ihrer kinetischen Energie getrennt, er dient somit als Elektronenmonochromator. Über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen kann der Analysator so eingestellt werden, dass nur Elektronen einer bestimmten Energie auf einer Kreisbahn zum Detektor gelangen. Als Detektor dient ein Sekundärelektronenvervielfacher mit einem kontinuierlichen Kanal (Channeltron genannt). Ein Zusammenschluß mehrere, paralleler Channeltrons wird Channelplate genannt. Das entstehende Spektrum besteht aus einer Auftragung der Intensität (Zählrate) über der kinetischen Energie der Photoelektronen. Die Untersuchungen wurden an einem Elektronenspektrometer VG ESCALAB 220 iXL (VG Scientific) durchgeführt. Dieses ist mit einer Al-K_α-Anode (1486.6 eV) und einer Twin-Anode für Mg-K_α- (1253.6 eV) und Al-K_α-Strahlung ausgestattet. Weiterhin besitzt es einen Kugelsektoranalysator mit sechsfach-Channeltron und Channelplate-Detektor.

3.2.2 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie gehört aufgrund ihres hohen Informationsgehaltes und vielfältigen Anwendungsgebieten zu einem der wichtigsten Verfahren der Strukturanalytik. Ihre Basis ist die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Elektromagnetische Strahlung ist durch zwei Parameter charakterisierbar. Die *Wellenlänge* λ kennzeichnet den Abstand zweier Punkte der Welle mit gleicher Phase (meist in nm), während die *Frequenz* ν der Anzahl der Oszillatorschwingungen pro Zeiteinheit entspricht (in s^{-1} oder Hz) [239]. Die Proportionalitätskonstante zwischen beiden ist ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die Lichtgeschwindigkeit $c = \lambda \cdot \nu$. Die Wellenlänge wird häufig als reziproker Wert angegeben und dann als *Wellenzahl* $\tilde{\nu}$ bezeichnet (für Molekülschwingungen meist in cm^{-1}). Die *Energie* E der Strahlung verhält sich dabei proportional zu ihrer Frequenz und Wellenzahl und umgekehrt proportional zu ihrer Wellenlänge, so dass gilt :

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda}.$$

mit dem Plank'schen Wirkumsquantum $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ und $c = 2.99793 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. Die Schwingungsfrequenzen eines Moleküls können mittels zweier Techniken bestimmt werden, die sich in ihren physikalischen Prinzipien grundlegend unterscheiden. Beruhen diese auf einer Absorption der Strahlung, spricht man von Infrarot-Spektroskopie, bei ihrer Streuung hingegen von Raman-Spektroskopie. Für viele Moleküle führt dies bei Anwendung beider Methoden zur Erfassung von Schwingungen, die auf verschiedenen Symmetrien beruhen. Die gewonnenen Informationen verhalten sich demnach komplementär, so dass der kombinierte Einsatz beider Methoden sinnvoll ist. In Tabelle 3.2 sind die beiden Methoden miteinander verglichen [239]. Anhand bestimmter Auswahlregeln kann vorhergesagt werden, welche Schwingungen IR- oder Raman-aktiv bzw. beides sind. Grob gilt für Molekülschwingungen, dass symmetrische Schwingungen ein stärkeres Signal im Raman-Spektrum, asymmetrische hingegen stärkere Signale im IR-Spektrum verursachen. Daraus folgt verallgemeinernd, dass die IR-Spektroskopie einen höheren Informationsgehalt bezüglich funktioneller Gruppen aufweist, wohingegen die Raman-Spektroskopie mehr Aufschlüsse über das Kohlenstoffgerüst eines Moleküls zulässt.

Die in Molekülen auftretenden Schwingungsarten lassen sich unterteilen in Valenzschwingungen (Streckschwingungen entlang der Bindungsachse durch Dehnung oder Stauchung), Deformationsschwingungen in der Ebene (Biegeschwingungen unter Deformation des Bindungswinkels) und Deformationsschwingungen außerhalb der Ebene (Dreh-/Kippschwingungen unter Deformation des Bindungswinkels senkrecht zur Bindungsebene).

Tabelle 3.2: Vergleich von Infrarot- und Raman-Spektroskopie.

	IR-Spektroskopie	Raman-Spektroskopie
physikalisches Prinzip	Absorption	Streuung
Schwingungsanregung	polychromatische Strahlung im IR-Bereich	monochromatische Strahlung meist im sichtbaren Bereich
Bedingung für die Aktivität einer Schwingung	Änderung des Dipolmoments : $(\partial\mu/\partial q) \neq 0$	Änderung der Polarisierbarkeit: $(\partial\alpha/\partial q) \neq 0$
Frequenzmessung	absolut	relativ zur Anregungsfrequenz

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot(IR)-Spektroskopie beruht auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung im infraroten Spektralbereich. Dieser wird in nahes (NIR: 800-3000 nm, 12500-3500 cm⁻¹), mittleres (MIR: 3000-25000 nm, 3500-400 cm⁻¹) und fernes (FIR: 25000-500000 nm, 400-20 cm⁻¹) IR unterteilt [240]. Sie ist für Proben jedes Aggregatzustandes einsetzbar. Die IR-Strahlung wurde 1800 von W. Herschel entdeckt [241] und fand als analytisches Verfahren erstmalig 1905 von W. W. Coblentz Einsatz [242].

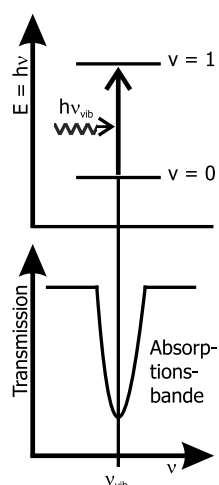


Abbildung 3.9:
Schematische
Darstellung der
Absorption.

Bei der Untersuchung wird die Probe zum Schwingen angeregt indem sie einer Strahlung ausreichend hoher Energie ausgesetzt wird. Unter Absorption eines Lichtquants (LQ) geht das Molekül vom Schwingungsgrundzustand ($v=0$) in den nächsthöheren, den ersten angeregten Schwingungszustand ($v=1$), über [240] (s. Abb. 3.9 oben). Das Molekül absorbiert dabei nur bestimmte Frequenzen. Für die Anregung muss die resultierende Energieänderung der Energie des einfallenden Lichtquants entsprechen, also die Schwingungsfrequenz ν_{vib} der Frequenz des Lichtquants gleich sein (Resonanzbedingung):

$$E_1 - E_0 = E_{LQ} = h \cdot \nu_{LQ} = h \cdot \nu_{vib} \Rightarrow \nu_{vib} = \nu_{LQ}.$$

In der IR-Spektroskopie wird zur Anregung polychromatische Strahlung im IR-Bereich des Spektrums eingesetzt. Da diese energetisch im Bereich der Schwingungsniveaus von Molekülbindungen liegt, führt die Absorption zu einer Schwingungsanregung der Bindungen. Bei den Messungen werden durch den Vergleich der Intensitäten der absorbierten Strahlung mit denen eines Referenzstrahls, der die Probe nicht durchläuft, die Schwingungsfrequenzen als Absolutwerte erfasst (s. Abb. 3.9 unten).

Eine Absorption der elektromagnetischen Strahlung mit entsprechender Frequenz von dem Molekül kann nur dann auftreten, wenn in diesem bewegte elektrische Ladung zur Verfügung steht, d.h. es entweder ein veränderbares oder ein induzierbares Dipolmoment μ aufweist (IR-aktiv ist). In Molekülen mit Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum treten keine Änderungen des Dipolmoments auf (IR-inaktiv). Dabei verhält sich die Intensität der Schwingungsbande I_{IR} proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments mit der Normalkoordinate q : $I_{IR} \propto (\partial\mu/\partial q)^2$.

Die Schwingungen in ihrer Anzahl, Form und Frequenz hängen ab von der Anordnung und der Masse der Atome, sowie der Stärke der Bindungen, weshalb ein IR-Spektrum stoffspezifisch ist und zur Identifizierung von Substanzen eingesetzt werden kann. Da Molekülschwingungen bestimmter Atomgruppen im Bereich von 1800-400 cm⁻¹ besonders charakteristisch sind, eignet sich die IR-Spektroskopie gut zur Bestimmung der funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls.

Die Messungen wurden an einem FT-IR-Spektrometer IFS 66V der Firma *Bruker* mit einer Golden Gate-Einheit durchgeführt. Die optische Grundeinheit beinhaltet Umlenkspiegel und ein fokussierendes Linsensystem. Vor allen Messungen wurde der Untergrund mit den gleichen Messparametern aufgezeichnet und abgezogen. Die Absorptions-Spektren wurden zwischen 7000-400 cm⁻¹ mit 500 Scans mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgezeichnet. Die Lokalisation des Peaks erfolgte mit dem Programm OPUS.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen. Das Phänomen wurde 1928 von C. V. Raman entdeckt [243]. Der Raman-Effekt beschreibt das Auftreten von intensitätsärmerer (Faktor 10^{-3} - 10^{-4}) Streustrahlung höherer und niedrigerer Frequenzen zusätzlich der Rayleigh-Streuung bei Bestrahlung einer Probe mit energiereichem monochromatisiertem Licht.

Bei den Untersuchungen wird die Probe mit einem Laser angeregt, dessen Wellenlänge nicht von den Molekülen absorbiert wird. Durch Stöße dieser Photonen mit den Probenmolekülen erfolgt eine Streuung eines geringen Anteils der Strahlung. Durch Wechselwirkungen zwischen Photon und Molekül (Photon induziert elektronische Polarisierung im Molekül) erfolgt eine Anregung in energetisch höher liegende, virtuelle Zustände. Das Zurückfallen bewirkt die Emission von Photonen. Je nachdem welche Schwingungszustände involviert sind und der daraus resultierenden Energiedifferenz ΔE_M , kann in drei Fälle unterschieden werden (siehe Abb. 3.10, [239]). Bei elastischen Stößen bleiben die Energien von Molekül und Photon konstant. Das Molekül fällt nach Anregung auf das ursprüngliche Niveau zurück, womit das Photon seine Frequenz beibehält (*Rayleigh-Streuung*). Zudem

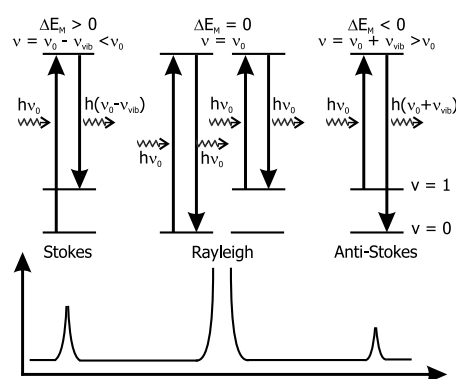


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Raman-Streuung.

treten inelastische Stöße auf, die zu einer Energieänderung führen. Überträgt das Photon Energie auf das Molekül, d.h. fällt dieses auf ein höheres Energieniveau zurück, wird ein Photon mit geringerer Energie als zuvor emittiert. Dies wird im Spektrum der Streustrahlung als *Stokes-Linie* bezeichnet. Führt der Austausch hingegen zur Übertragung von Energie vom Molekül auf das Photon, entsteht die *Anti-Stokes-Linie*. Diese weist eine sehr viel geringere Intensität auf, da sich bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Grundzustand befinden (Boltzmann-Verteilung). Da die Wellenlänge des Lichts von der Energie abhängt, bewirken die Energieänderungen eine Wellenlängenverschiebung des

Streulichtes gegenüber dem eingestrahlt Licht. Dies wird als Raman-Verschiebung bezeichnet und entspricht den Schwingungsfrequenzen der in der untersuchten Probe befindlichen Molekülgruppen. Deren Messung erfolgt demnach nicht absolut, sondern relativ zur Anregungsfrequenz ($\nu_{\text{vib}} = \nu_0 - \nu$). Dies können die gleichen Frequenzen sein, die als Absorptionsmaxima im IR-Spektrum auftreten, jedoch hängt das Erscheinen der Schwingungen hier von einer Änderung der Polarisierbarkeit mit der Schwingung ab [240]. Dabei verhält sich die Intensität der Schwingungsbande proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit α mit der Normalkoordinate q : $I_{\text{Raman}} \propto (\partial\alpha/\partial q)^2$.

Die Untersuchungen erfolgten an dem Spektrometer LabRam HR (*Horiba Jobin-Yvon*). Zur Anregung wurden He-Ne- (633 nm) und Argon-Ionen-Laser (514 und 488 nm) eingesetzt. Das gestreute Licht wurde mit einem Einfachmonochromator (Gitter 300 l/mm, Notch-/Kantenfilter) spektral aufgelöst und von einer N_2 -gekühlten CCD-Kamera (256×1024 Pixel) detektiert. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm LabSpec.

3.2.3 Bildgebende Verfahren

Rasterelektronenmikroskopie REM

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren, bei dem der Elektronenstrahl des Mikroskops die Probe abrastert. Die entstehenden Wechselwirkungen werden zur Erzeugung eines vergrößerten Abbildes der Oberfläche genutzt. Jede vakuumbeständige (Probenkammer im Hochvakuum) und elektrisch leitende Oberfläche (alternativ: Aufbringen einer elektrisch leitenden Schicht) lässt sich mittels REM abbilden. Die Geräte besitzen eine höhere Schärfentiefe als ein Lichtmikroskop und sind anders als ein Transmissionselektronenmikroskop auch für räumlich komplizierte Objekte einsetzbar. Die Entdeckung des Prinzips sowie erste Experimente fanden in den 1930er Jahren statt [244, 245]. Weitere technische Verbesserungen [246, 247] führten 1965 zur Produktion des ersten kommerziellen REMs.

Die Erzeugung des Elektronenstrahls erfolgt durch thermische Emission, wobei eine Glühkathode (z.B. Wolfram-Draht) erhitzt wird, oder durch Feldemission (FE), indem an eine FE-Kathode ein hohes elektrisches Feld angelegt wird. Die erzeugten Elektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und der Elektronenstrahl durch magnetische Linsen gebündelt auf die Probenoberfläche geführt. Transversale Magnetfelder ermöglichen eine zeilenförmige Ablenkung, so dass die Oberfläche abgerastert werden kann. Die Vergrößerung wird variiert durch die Änderung des Stromes in den Ablenkspulen und erfolgt durch eine Verkleinerung der abgerasterten Fläche bei gleichbleibender Größe des Bildes auf dem Bildschirm. Der Elektronenstrahl dringt in Abhängigkeit zu der Beschleunigungsspannung und der Art der Probe in eine bestimmte Tiefe der Probe ein.

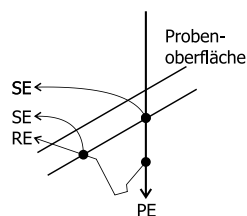


Abbildung 3.11:
Wechselwirkungen
zw. REM und Probe.

Durch Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe entstehen verschiedenen Arten von Signalen, die unterschiedliche Informationen enthalten und deren Detektion zur Abbildung der Probe genutzt werden kann. Die Primärelektronen (PE) werden an der Probe elastisch sowie unelastisch gestreut und führen zur Emission von Sekundärelektronen (SE) sowie rückgestreuten Elektronen (RE) (s. Abb. 3.11). SE besitzen niedrige Energien (0 - 50 eV) und werden aus einer dünnen Schicht (10 - 100 Å) der Probe ausgelöst. Sie geben somit die Topographie der Oberfläche wieder und ermöglichen die Hochauflösung des REMs. Der SE-Kontrast entsteht u.A.

durch die Neigung von Probe zu Detektor; dem Detektor zugeneigte Flächen werden heller abgebildet als abgewandte. RE besitzen höhere Energien (50 eV - PE-Energie) und entstehen in einer größeren Tiefe der Probe (0.1-1 µm). Dadurch treten sie in einem großen Winkel abgelenkt aus der Probe und können dabei weitere SE auslösen. Der detektierte RE-Kontrast resultiert aus der Abhängigkeit der Signalintensität von der mittleren Ordnungszahl der Probe. Je schwerer ein Element, desto stärker ist die Rückstreuung und desto heller erscheinen die Bereiche auf dem Bild. In Kopplung mit einer energiedispersiven Röntgenstrahlen-Analyse (EDX) können die Energien von ebenfalls emittierten Röntgenquanten von Halbleiterdetektoren erfasst und zur qualitativen und quantitativen Analyse der Elementzusammensetzung der Probe genutzt werden.

Die Untersuchungen wurden an einem REM JSM-7401F (JEOL) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 2-4 kV und der Abstand 8.0-9.0 mm.

ESEM und Lichtmikroskop

Die Abkürzung ESEM steht für Environmental Scanning Electron Microscope und bezeichnet eine spezielle Variante des Rasterelektronenmikroskops. Erste Experimente fanden in den 1970er Jahren statt und führten Ende der 80er Jahre zu der Entwicklung des ersten kommerziellen ESEM [248]. Während Elektronenstrahlerzeugung und Rasterprozess gleich sind, unterscheidet es sich von einem herkömmlichen REM dadurch, dass in der Probenkammer ein nur geringes Vakuum vorliegt und diese mit einem Gas (z.B. Luft oder Stickstoff) gefüllt ist. Die Erzeugung des Elektronenstrahls findet auch hier unter Hochvakuum statt, die unterschiedlichen Druckbereiche werden durch ein differenzielles Pumpsystem und die Verwendung feiner Blenden im Strahlengang ermöglicht. Die entstehenden Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen und Probenoberfläche erzeugen die gleichen Signalen wie beim REM, welche mit entsprechenden Detektoren aufgezeichnet und in ein Abbild der Probenoberfläche auf dem Bildschirm umgewandelt werden. Allerdings unterscheiden sich die im ESEM verwendeten Detektoren in ihrem Aufbau und Prinzip. Die Vorteile der Verwendung eines ESEM sind, dass Proben mit nichtleitenden Oberflächen direkt (ohne vorherige Bedampfung/ Metallisierung) untersucht werden können. Weiterhin können Untersuchung von ausgasenden, feuchte oder nicht vakuumstabilen Proben in ihrem natürlichen, unbeschichteten Zustand durchgeführt werden. Eventuelle Veränderungen der Probe beim Evakuieren der Probenkammer werden vermindert, was z.B. für biologische Proben und *in situ*-Untersuchungen vorteilhaft ist. Das Verwenden von Wasserdampf als Probenkammer-Gas ermöglicht die Kontrolle der relativen Luftfeuchte (über Variation von Druck und Temperatur) und somit die Untersuchung von Hydratisierungs- bzw. Trocknungsprozessen. Da keine licht- oder temperaturempfindlichen Detektoren verwendet werden, können Untersuchungen unter Verwendung eines Heiztisches durchgeführt werden, wie z.B. temperaturabhängige Reaktionen und Umwandlungen, oder Schmelz- bzw. Erstarrungsprozesse. Nachteilig wirkt sich das geringere Vakuum in der Probenkammer bei den maximalen Vergrößerungsfaktoren aus. Zudem ist die Rastergeschwindigkeit kleiner als beim REM, was zu einer längeren Zeit für den Bildaufbau führt.

Die ESEM-Untersuchungen erfolgten an einem Tisch-Mikroskop TM-1000 (*Hitachi High-Technologies Europe GmbH*), welches mit einer Heizdraht-Elektronenkanone und einem RE-Halbleiter-Detektor ausgestattet ist. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV, wodurch Vergrößerungen zwischen 20-10.000x erreicht wurden. Kristallisationsprozesse wurden unter dem Stereomikroskop MZ12.5 der Firma *Leica Microsystems* beobachtet.

3.2.4 Gasadsorption

Die Gasadsorption ist eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung poröser Materialien. Unter Adsorption wird die Anreicherung von Molekülen oder Atomen aus flüssiger oder gasförmiger Phase (Adsorbat) auf der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) verstanden [249]. Je nach Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Phasen unterscheidet man in Physisorption bzw. Chemisorption.

Bei der **Physisorption** wird das Adsorbat lediglich durch schwache intermolekulare Attraktionskräfte (Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen) auf der Oberfläche des Festkörpers gehalten. Dies führt dazu, dass diese schnell und reversibel verläuft, d.h. zur Desorption keine Energie aufgebracht werden muss. Der Einfluss von Heterogenitäten der Oberfläche auf die Adsorption ist vernachlässigbar. Hingegen beruht die sog. **Chemisorption** auf starken elektronischen Wechselwirkungen unter Ausbildung chemischer Bindungen. Sie benötigt das Aufbringen einer Aktivierungsenergie und ist nur durch Energiezufuhr umkehrbar. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und Auswertungen der Gasadsorption beruhen auf einer physisorptiven Bindung des Gases. Der Zusammenhang zwischen der *Stoffmenge* n_{ads} des adsorbierten Gases und dem Gasdruck bei einer konstanten Temperatur wird durch die **Isotherme** beschrieben, wobei gilt: $n = f(p)_T$. Verlaufen die Adsorptions- und Desorptionsisotherme nicht deckend, bezeichnet man dies als **Hysterese**. Wird das Gas direkt auf der Oberfläche des Festkörpers adsorbiert, womit alle Moleküle/Atome den kleinstmöglichen Abstand zur Oberfläche haben, spricht man von der Ausbildung einer Monolagenschicht.

Die *Monolagenkapazität* n_m bezeichnet die Menge an Adsorbat, die benötigt wird, um die Oberfläche vollständig zu bedecken. Der *Bedeckungsgrad* θ ist das Verhältnis aus der Menge des Adsorbats und der Monolagenkapazität. Bilden sich auf dieser monomolekularen Schicht weitere Schichten von Adsorbatmolekülen aus, spricht man von Mehrschichtenadsorption. Es bestehen nur noch Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander, was streng genommen keine Adsorption, sondern eher eine Kondensation darstellt.

Der Prozess, mit dem die Poren mit Gas gefüllt werden, ist stark von ihrer Größe und Form abhängig. Während dieser bei Mikroporen gleichmäßig verläuft, tritt bei Mesoporen nach ausreichender Zugabe von Gas spontan Kondensation auf. Dies bedeutet, es kommt zu einer Gas-Flüssig-Phasenumwandlung, eine Flüssigkeit trennt sich von dem Gas ab und wird meniskusartig in diesen Poren eingelagert. Dieses als **Kapillarkondensation** bezeichnete Phänomen ist im Isothermenverlauf von dem Auftreten von Hysteresen begleitet. Da die Flüssigkeit eine höhere Dichte aufweist als das Gas, kommt es zu einer vermehrten Einlagerung über n_m hinaus.

Poren sind nach verschiedenen Eigenschaften klassifizierbar. Die IUPAC unterteilt nach dem Porendurchmesser: Mikroporen sind bis 2 nm, Mesoporen zwischen 2 - 50 nm und Makroporen ab 50 nm groß. Jedoch können Poren auch nach ihrer Zugänglichkeit unterteilt werden. Dabei unterscheidet man grob in geschlossene (keine Verbindung zu Oberfläche oder anderen Poren) und offene Poren [250]. Haben letztere nur eine Verbindungsstelle zur Oberfläche, spricht man von blinden Poren, sind sie durch Kanäle miteinander verbunden und besitzen Ausgänge an zwei Stellen der Oberfläche, werden sie als durchgängig bezeichnet. Weiterhin können Poren anhand ihrer Form in z.B. zylindrisch, schlitz-, trichter- oder tintenfass-förmig unterteilt werden.

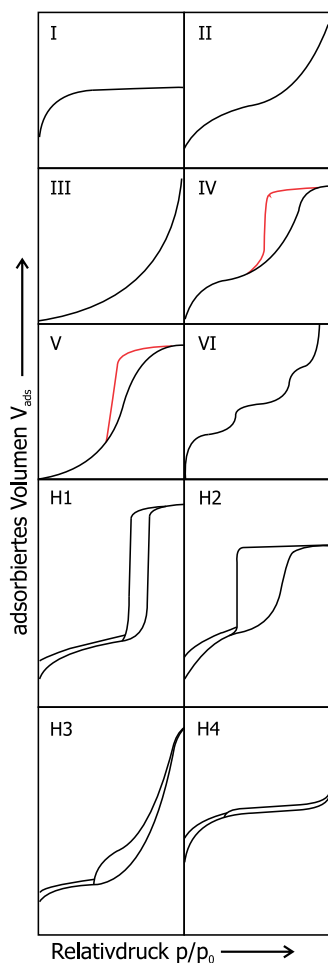


Abbildung 3.12: Klassifizierung von Physisorptions-Isothermen und Hysteresen.

Der experimentelle Verlauf der Physisorption ist in verschiedene Klassen einteilbar, die sich durch charakteristische Isothermen voneinander unterscheiden (s. Abb. 3.12). Die 1940 anfänglich festgelegten klassischen Isothermentypen I - V [251] wurden in den IUPAC-Empfehlungen von 1984 um eine sechste Klasse erweitert [252]. Zudem wurden diejenigen Fälle berücksichtigt, bei denen Hysteresen auftreten (in Abb. 3.12 rot dargestellt) sowie für diese eine eigene Klassifizierung (H1 - H4) festgelegt.

Typ-I-Isothermen charakterisieren rein mikroporöse Feststoffe und beschreiben theoretisch die Adsorption nach Langmuir, d.h. eine maximal monomolekulare Bedeckung. Da in Mikroporen die Wechselwirkungspotentiale der gegenüberliegenden Porenwände überlappen, kommt es zu einer verstärkten Physisorption, weshalb die Poren bereits bei kleinen Drücken gefüllt werden. Dies resultiert in einem starken und steilen Anstieg der Isotherme aus dem Nullpunkt. Danach verläuft sie horizontal oder nur flach ansteigend. Isothermentyp II hingegen wird durch die BET-Theorie gut beschrieben. Er wird typischerweise bei non-porösen oder makroporösen Stoffen erhalten und kennzeichnet eine ungehinderte Adsorption von einer Monolage hin zu mehreren Schichten. Typ III tritt selten auf und wird erhalten, wenn nur sehr schwache Wechselwirkungskräfte zwischen Festkörper und Monolagenschicht vorliegen, weshalb mehrlagige Bereiche zu erkennen sind. Die Isotherme zeichnet sich dadurch aus, dass sie über ihren gesamten Relativdruckbereich konvex verläuft. Typ IV ist charakteristisch für mesoporöse Stoffe und zeigt eine zusätzliche Stufe, dies deutet auf eine porenbegrenzte Adsorption hin. Diese Isotherme zeigt eine Hystereseschleife, die mit dem Auftreten von Kapillarkondensation in Mesoporen zusammenhängt. Am Anfang verläuft sie wie Typ II, was eine Monolagen-Mehrschichten-Adsorption kennzeichnet. Der Isothermentyp V ist eine Mischform aus den Typen III (schwache Adsorbens-Adsorbat-Kräfte) und IV (Hysteresen) und ist sehr selten. Typ VI kennzeichnet eine stufenweise Mehrschichten-Adsorption auf einer non-porösen Oberfläche. Die Stufenhöhe stellt die Monolagenkapazität jeder adsorbierten Lage dar.

Aus den Gasadsorptionsmessungen können viele Eigenschaften des Adsorbens bestimmt werden [250]. Dazu zählen die spezifische Oberfläche, Porengrößenverteilungen und die Porosität. Dies setzt ein Verstehen der fundamentalen Prozesse von Adsorption und auch dem Verhalten von Flüssigkeiten in porösen Materialien voraus. Diese haben einen großen Einfluss auf die Form der Isotherme, die die Grundlage zur Analyse von Oberflächen und Porengrößen darstellt. Auf die einzelnen Methoden wird in den Abschnitten Bestimmung der spezifischen Oberfläche, Mikro- bzw. Mesoporen-Analyse und DFT-Ansatz detaillierter eingegangen.

Vor der Messung wird die Probe von physisorbiertem Material durch Aufheizen im Vakuum befreit. Dabei müssen die Entgasungsbedingungen so gewählt werden, dass es zu keiner irreversiblen Veränderung der Probe kommt. Die Entgasung kann als vollständig angesehen werden, wenn konstante Werte für den Gasdruck p erreicht sind. Anschließend wird die Masse der Probe bestimmt. Die Aufzeichnung der Isotherme erfolgt volumetrisch, indem dem Probenraum schrittweise abgemessene Gasvolumina zugegeben werden. Als inertes Adsorptiv wurde hauptsächlich Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K eingesetzt. Bei der Verwendung anderer Gase, beispielsweise Argon bei 87 K, kommt es aufgrund unterschiedlicher Molekülgrößen zu veränderten Messresultaten, was eine Angabe des verwendeten Adsorptivs zu den Ergebnissen nötig macht. Nach einer ausreichend langen Zeit zur Einstellung eines Adsorptions-Gleichgewichtes werden die eingestellten Drücke gemessen und so die Isotherme Punkt-für-Punkt aufgezeichnet. Nach beendeter Messung der Adsorption erfolgt die Aufzeichnung der Desorption. Als Abschluss wird das Totvolumen volumetrisch mit Helium bestimmt. Die Messungen wurden an dem Gerät ASAP 2010 der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Dabei wurden 1 mmHg-Druckmessköpfe (Auflösung $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg) und eine Molekularpumpe (Hochvakuum, bis $1 \cdot 10^{-5}$ mmHg) verwendet ($1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 1.33 \text{ mbar}$). Die Vorbehandlung der Proben bestand aus dreistündigem Ausheizen bei 150°C unter Vakuum ($7 \cdot 10^{-5}$ mbar).

Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche (SSA, specific surface area) eines Stoffes bezeichnet die Größe seiner Oberfläche pro Masseneinheit (m^2/g). Sie lässt sich aus den gemessenen Gasadsorptions-Isothermen bestimmen, wozu hauptsächlich die 1938 publizierte Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) eingesetzt wird [253]. Diese stellt eine stark vereinfachte Weiterentwicklung der Langmuir-Theorie (Monolagenadsorption) dar und beschreibt den Isothermenverlauf einer lokalisierten Mehrschichtadsorption. Rein phänomenologisch dürfte diese Theorie nicht bei mikroporösen Stoffen eingesetzt werden, da die getroffenen Näherungen die Mikroporenfüllung nicht berücksichtigen. Trotzdem weist sie eine gute Genauigkeit auf, weshalb sie, auch aufgrund ihrer leichten Anwendung, weitverbreitet und akzeptiert ist. Für MOFs konnte die Anwendbarkeit der Methode über Monte-Carlo-Simulationen bestätigt werden [254].

Über die folgende BET-Gleichung wird zunächst die Monolagenkapazität n_m des Adsorbats aus der aufgezeichneten Adsorptionsisotherme bestimmt. Dabei stellt n_{ads} die adsorbierte Gasmenge bei dem Relativdruck p/p_0 dar und wird unter Anwendung des idealen Gasgesetzes aus dem adsorbierten gemessenen Volumen V_{ads} berechnet: $n_{\text{ads}} = V_{\text{ads}}/V_m$ (molares Volumen eines idealen Gases $V_m = 22.414 \text{ m}^3/\text{mol}$). Die Variable C wird als BET-Konstante bezeichnet und ist von der Form der Isotherme abhängig.

$$\frac{p}{n_{\text{ads}}(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Aus dieser Form der Gleichung ist direkt ersichtlich, dass es einen linearen Zusammenhang von $p/n_{\text{ads}}(p_0 - p)$ und p/p_0 gibt. Ihr graphisches Auftragen gegeneinander wird als BET-Darstellung bezeichnet. Die Auswertung ist auf den linearen Bereich beschränkt, weshalb nur Messpunkte in einem kleinem Bereich der Adsorptionsisotherme bei niedrigen Relativdrücken p/p_0 von 0.05 - 0.3 betrachtet werden. Der passende Relativdruck-Bereich für den linearen BET-Fit wird mit den Konsistenzkriterien von Rouquerol bestimmt:

1. Der ausgewählte Druckbereich ist so zu wählen, dass der Term $n_{\text{ads}}(1 - p/p_0)$ immer mit p/p_0 ansteigt.
2. In diesem Bereich muss die an die BET-Darstellung angepasste Gerade eine positive Steigung aufweisen, um einen positiven Wert für die BET-Konstante C zu liefern.
3. Der Wert des Relativdrucks, der der berechneten Monolagenkapazität entspricht, muss in dem Druckbereich liegen, der nach den Kriterien 1 und 2 bestimmt wurde.

Erhält man in diesem Bereich eine Gerade $y = a + bx$, dann können der Ordinatenabschnitt a und Steigung b der BET-Geraden graphisch oder über lineare Regression ermittelt werden. Die Monolagenkapazität wird dann über den Zusammenhang $n_m = 1/(a + b)$ bestimmt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach BET (SSA_{BET}) erfolgt mit Kenntnis des Flächenbedarfs von Stickstoff $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ (Fläche, die jedes adsorbierte Molekül besetzt) und der Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ über folgende Gleichung. Da n_m die Einheit mol/g besitzt, ergibt sich für die spezifische Oberfläche m^2/g .

$$SSA_{\text{BET}} = n_m \cdot a_m \cdot N_A = 9.76 \cdot 10^4 n_m.$$

Mikroporenanalyse

Mikroporen besitzen laut IUPAC-Definition einen Durchmesser $< 2 \text{ nm}$ und bei der Analyse werden das Volumen und die Verteilung bestimmt. Die auftretende Physisorption in Mikroporen weist eine stärkere Bindung auf, da die Wechselwirkungspotentiale der Porenwände überlappen. Die Mikroporenfüllung tritt somit bei geringen Relativdrücken auf und eine charakteristische Isotherme mikroporöser Stoffe (Typ I) weist sich durch einen steilen Anstieg in diesem Bereich aus. Die Adsorption in Mikroporen verläuft aufgrund längerer Gleichgewichtseinstellung meist sehr langsam. Zur Berechnung der Porengrößenverteilung ist das Aufzeichnen möglichst vieler Messpunkte in kleinen Abständen nötig, so dass die Messzeiten sehr lang werden können. Das Mikroporenvolumen wird zumeist nach der Methode von Dubinin und Radushkevich [255] aus den gemessenen Isothermen bestimmt. Der Durchmesser der Poren und die resultierende Mikroporenverteilung kann über die semi-empirischen Verfahren von Horvath und Kawazoe [256], entwickelt für Schlitzporen, oder von Saito und Foley (SF) berechnet werden, deren Modell eine Erweiterung für zylindrische Poren darstellt [257]. Beide Verfahren beruhen auf einem direkten mathematischen Zusammenhang von Relativdruck und Porengröße, jedoch zeigt der Vergleich mit anderweitig bestimmten experimentellen Werten, dass beide Ansätze häufig zu einer Unterschätzung der wahren Porengröße führen. Zudem setzen sie die Kenntnis spezifischer Parameter des Adsorbats voraus, die häufig nicht vorliegen. Deshalb sind die genannten Methoden zur Berechnung der Mikroporenverteilung eher als historisch zu betrachten.

Mesoporenanalyse

Die Berechnung der Porengrößenverteilung kann aus dem Adsorptions- oder dem Desorptionszweig der Isotherme erfolgen. Da letzterer jedoch stärker den Einflüssen des Adsorbens unterliegt, ist es ratsam, die Adsorptionsdaten für die Auswertung zu verwenden. Mechanistisch verläuft die Mesoporenfüllung zunächst als eine Mehrschichtenadsorption auf den Porenwänden. Bei höheren Relativdrücken tritt dann Kapillarkondensation in den Poren auf. Die Größenverteilung der Mesoporen (2 - 50 nm) wird zumeist nach dem klassischen Verfahren von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [258] berechnet. Grundlage der Methode bildet die isotherme Volumenbestimmung des in den Poren flüssigen Kondensats in Abhängigkeit des Gasdrucks des Sorptivs über dem Sorbens. Für Porendurchmesser < 2 nm ist diese Methode nicht geeignet, da dort die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Porenwänden stärker sind und das Adsorbat somit nicht die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit aufweist. Das BHJ-Auswerteverfahren beruht auf der Annahme von zylindrischen Poren, die bei einem gegebenem Druck bis zu einem maximalen Radius gefüllt sind. Dieser Radius r_K entspricht dem Krümmungsradius des kondensierten Adsorbats in der Pore und kann unter Verwendung der Kelvin-Gleichung [259] berechnet werden, die sich für Stickstoff am Siedepunkt folgendermaßen vereinfacht (σ - Oberflächenspannung, ϑ - Kontaktwinkel, V_m - molares Volumen eines idealen Gases):

$$r_K = -\frac{2 \sigma V_m \cos \vartheta}{R T \ln \frac{p}{p_0}} = \frac{-0.953}{\ln \frac{p}{p_0}} [nm].$$

Zur Bestimmung des Porenradius muss weiterhin berücksichtigt werden, dass die Kondensation erst nach der Ausbildung der adsorbierten Schicht (Schichtdicke t_a) auf den Porenwänden auftritt. Für den Porenradius r_p gilt demnach: $r_p = r_K + t_a$. Zur Bestimmung von t_a , die abhängig vom Sorptiv-Relativdruck und dem Sorptionsmittel ist, gibt es zahlreiche Ansätze. Das klassische Verfahren ist dabei die Verwendung der empirischen Gleichung von de Boer [260]:

$$t_a = 0.1 \sqrt{\frac{13.99}{0.034 - 0.4343 \ln \frac{p}{p_0}}} [nm].$$

Die Porenverteilung wird nun errechnet, indem für jeden Relativdruck p/p_0 (Bereich 0.3 - 0.99) die gemessenen Sorptivvolumina in die Volumina des flüssigen Sorbats umgerechnet und der zugehörige Porenradius (über r_K und T_a) bestimmt werden. Durch graphisches Auftragen der entsprechenden Durchmesser $d_p = 2r_p$ in Abhängigkeit von $\Delta V_p / \Delta d_p$ wird die Verteilungsdichtekurve (differentielle Porenvolumenverteilung), bzw. von $\sum \Delta V_p$ die Verteilungssummenkurve (kumulative Porenvolumenverteilung), erhalten.

DFT-Methode

Die vorgestellten klassischen, thermodynamischen Ansätze zur Porengrößenbestimmung sind auf das Vorliegen nur einer Art von Porenfüllungsmechanismus beschränkt. Methoden, die Kondensationsvorgänge gut beschreiben (Mesoporenanalyse), können die Mikroporenfüllung nicht wiedergeben und andersherum. Liegen jedoch beide Arten von Poren in einem System vor, müssen zwei Methoden zur Analyse angewandt werden. Zudem ist die Genauigkeit dieser makroskopischen Methoden eingeschränkt, denn sie basieren auf der Annahme, dass die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit in den Poren denen der reinen Flüssigkeit entsprechen. Dies entspricht jedoch nicht den realen Zuständen (z.B. unterschiedliche Gefrierpunkte). Moderne Ansätze wie Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT), basieren hingegen auf Prinzipien der statistischen Thermodynamik, die makroskopische Eigenschaften und molekulares Verhalten eines Stoffes verbinden kann. Sie geben die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit auf der Oberfläche als auch in den Poren realistisch wieder, da sie sowohl flüssig-flüssig- als auch flüssig-fest-Wechselwirkungen berücksichtigen. Weitere Vorteile dieser Methoden sind, dass eine kombinierte Analyse von Mikro- und Mesoporen ermöglicht wird und zudem keine Annahmen über den Mechanismus der Porenfüllung getroffen werden müssen.

Über das mathematische Modellieren von Wechselwirkungen und Porengeometrien lassen sich realistische Gleichgewichts-Dichteprofile $\rho(r)$ für das Sorbat (Porenflüssigkeit) in allen Bereichen der Pore durch Minimierung des Funktional des entsprechenden großkanonischen Potentials bestimmen ($F[\rho(r)]$ - Funktional der Freien Energie, $V_{\text{ext}}(r)$ - Potential der Porenwände, μ - chemisches Potential) [261]:

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr \rho(r)(\mu - V_{\text{ext}}(r)),$$

Aus den Dichteprofilen werden durch Integration theoretische Isothermen für Modellporen mit jeweils definierten Größen D berechnet. Ein Satz von $N(p/p_0, D)$ Modellisothermen wird als Kernel bezeichnet. Dieser bezieht sich auf ein bestimmtes Adsorbat-Adsorbens-System, womit dessen numerischen Werte von vielen Faktoren abhängen, wie z.B. das angenommene geometrische Porenmodell und die Werte der Interaktionsparameter. Die experimentelle Isotherme $N_{\text{exp}}(p/p_0)$ kann als eine Überlagerung des Satzes der Gleichgewichts-Modellisothermen $N_{\text{DFT}}(p/p_0, D)$ in Modellporen der Größe D und der Porengrößenverteilung $\varphi(D)$ beschrieben werden [261]. Aus der numerischen Lösung der Adsorptions-Integralgleichung lässt sich die Porengrößenverteilung berechnen.

$$N_{\text{exp}}(p/p_0) = \int_{D,\text{min}}^{D,\text{max}} N_{\text{DFT}}(p/p_0, D) \varphi(D) dD$$

DFT-Ansätze wurden in den 1980er Jahren entwickelt, worauf erste Berechnungen von Porengrößenverteilungen über modellierte Isothermen folgten [262, 263]. Eine Verbesserung bezüglich der quantitativen Genauigkeit bietet die Erweiterung NL-(non-local)-DFT [264], die erstmalig 1993 zur Porengrößenanalyse eingesetzt wurde [265]. Sei dem gewinnt das Verfahren zur Berechnung von Porengrößen mikro- und auch mesoporöser Systeme stetig an Bedeutung, so dass inzwischen Kernels für viele Adsorbat/Adsorptiv-Kombinationen erhältlich sind. Für MOFs als junge Substanzklasse ist dies bislang nicht der Fall. Erste Versuche, diese Methode bei ihnen anzuwenden, wurden kürzlich veröffentlicht [266].

3.2.5 Thermoanalyse

Der Begriff Thermoanalyse kennzeichnet analytische Verfahren, die temperaturbedingte Eigenschaftsänderungen einer Probe untersuchen. Dazu werden verschiedene Methoden eingesetzt, deren kombinierte Ergebnisse eine Aussage über die thermischen Eigenschaften des Stoffes erlauben. Die Untersuchung von energetischen Veränderungen, Gewichtsänderungen, aber auch Veränderungen in den optischen Eigenschaften oder die Analyse von flüchtigen Bestandteilen, führen zu Informationen über z.B. die chemische Zusammensetzung, beinhalten Kristallwasser und der Stabilität der Verbindung.

Thermogravimetrie TG

Die thermogravimetrische Analyse beruht auf der Messung der Gewichtsänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit. Über Wägung werden die Masseänderungen der Probe während eines Aufheizvorgangs in einem Ofen (bei vorgegebener Heizrate und bis zu einer bestimmten Temperatur) erfasst. Während der Messung kann die Atmosphäre im Probenraum definiert eingestellt werden, häufig wird dabei Stickstoff zugesetzt. Während des Aufheizens laufen verschiedene Prozesse in der Probe ab, wie z.B. Zersetzungsreaktionen, Verdampfen flüchtiger Komponenten oder Oxidationen. Über den Zusammenhang der resultierenden Gewichtsabnahmen bzw. -zunahmen mit den entsprechenden Temperaturen können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden. Durch die Kopplung eines Massenspektrometers (oder FT-IR-Spektrometer, Gaschromatograph) an die Abgasleitung der TG-Apparatur, ist zudem die Charakterisierung der einzelnen, sich aus der Probe verflüchtigenden Komponenten möglich (sog. Emissionsgas-Thermoanalyse). Dazu werden die austretenden Gase durch das Beschießen mit Elektronen ionisiert und zerfallen in Fragmente, die nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) in einem elektrischen Feld aufgetrennt und anschließend detektiert werden.

Durch das graphische Auftragen der Massenänderung Δm in Abhängigkeit der Temperatur wird die TG-Kurve erhalten, bei der Gewichtsverluste in Form sogenannter TG-Stufen in Erscheinung treten. Bei der **Differential-Thermogravimetrie (DTG)** hingegen wird die 1. zeitliche Ableitung des Messsignals ($dm(T)/dT$), demnach die Geschwindigkeit der Masseänderung, aufgetragen. Die TG-Stufen erscheinen in den DTG-Kurven als Peaks, wodurch auch schlecht aufgelöste oder sehr schwache Stufen veranschaulicht werden.

Differenz-Thermoanalyse DTA

Die Differenz-Thermoanalyse dient der qualitativen und quantitativen Materialanalyse und beruht auf dem charakteristischen Energieumsatz beim Phasenübergang einer Verbindung. Die Messung der Temperatur der Probe erfolgt im Vergleich zu einer Referenzsubstanz, die im zu untersuchenden Temperaturbereich keine Phasenübergänge aufweist. Mit einem Ofen wird den Proben konstant Energie zugeführt und die Temperatur beider Tiegel gemessen. Eine auftretende Temperaturdifferenz bei Phasenübergängen zwischen Probe und Referenz wird als Funktion der zugeführten Energie bzw. der Temperatur der Referenzsubstanz direkt aufgezeichnet. Aus dem Kurvenverlauf können somit Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden.

Die Messungen wurden als simultane Thermoanalyse durchgeführt, bei der gleichzeitig zu einer Thermogravimetrie-Untersuchung eine Differenz-Thermoanalyse an derselben Probe in einem einzigen Gerät durchgeführt wird. Dies bietet den großen Vorteil von genau identischen Messbedingungen. Die simultanen TG- und DTA-Untersuchungen erfolgten an einer Thermowaage TAG 24 (*Setaram*). Die Proben befanden sich dabei in einem offenen Korundtiegel in einem Stickstoff-Luft-Strom, und es wurde mit einer Aufheizungsrate von $\beta = 5 \text{ K/min}$ bis 600°C geheizt. Die Abkühlung wurde mit $\beta' = -30 \text{ K/min}$ durchgeführt und jeweils ein weiterer Aufheiz-Abkühl-Zyklus unter den gleichen Bedingungen angeschlossen. Der zweite Durchlauf wurde jeweils als Blindprobe abgezogen. Die Probenmassen betrugen zwischen 12 - 25 mg. Ein gekoppeltes Massenspektrometer Quadstar 421 (*Balzers*) ermöglichte die simultane Untersuchung der austretenden Gase im Bereich der Massenzahlen 12 - 132. Weitere TA/MS-Untersuchungen wurden auf einem Gerät STA 409C (*Netzsch*) durchgeführt, welches über einen Skimmer an ein Massenspektrometer (Massenbereich 1 - 300) gekoppelt ist. Es wurde Argon als Trägergas verwendet und die Aufheiz- und Abkühlraten wurden den anderen Messungen übernommen.

Kapitel 4

Mechanochemische Synthesen und Charakterisierung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der mechanochemischen Synthesen vorgestellt, wobei aufgrund der Vielzahl an Versuchen nur eine Auswahl exemplarisch besprochen wird. Zu Beginn wird in Kapitel 4.1 „**Aufbau verschiedener Dimensionalitäten**“ das Potential der Synthesemethode aufgezeigt, die zur Herstellung null- bis dreidimensionaler metall-organischer Verbindungen führt. Zudem werden verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, die mechanochemisch synthetisierten Strukturen mit niedriger Dimensionalität zu Gerüstverbindungen zu vernetzen. Die Charakterisierung der hergestellten Produkte erfolgte über Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD). Die Details der jeweiligen Reaktionsbedingungen finden sich zusammengefasst im Anhang. Für die beschriebenen Verbindungen ist die Mechanochemie eine zum größten Teil gänzlich neuartige Darstellungsmethode. Sie zeichnet sich als schnellere, leichtere und preiswertere Synthesealternative aus, die zudem einen quantitativen Umsatz der Edukte ermöglicht. In Kap. 4.2 „**Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Produktbildung**“ werden zunächst diejenigen Reaktionsbedingungen aufgezeigt, deren Variation zur Bildung unterschiedlicher Produkte führt. Ihre Kontrolle ermöglicht somit die gezielte Synthese bestimmter Verbindungen. Anhand ausgewählter Beispiele werden die erhaltenen Ergebnisse exemplarisch vorgestellt. Im Anschluß werden in Kap. 4.3 „**Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Eigenschaften eines Systems: HKUST-1**“ diejenigen Reaktionsbedingungen aufgezeigt, deren Variation veränderte Produkteigenschaften bewirken. Die strukturelle Charakterisierung mittels XRD wird um zusätzliche Ergebnisse aus Gasadsorption, Thermoanalyse, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie erweitert. Durch die Kombination dieser Vielfalt an analytischen Techniken konnten charakteristische Eigenschaften des Produkts festgestellt und in Zusammenhang mit bestimmten Syntheseparametern gebracht werden. Auf diese Weise gelang es, die mechanochemische Synthese des Systems HKUST-1 in Bezug auf eine vergrößerte spezifische Oberfläche und Porosität hin zu optimieren. Abschließend wird in Kap. 4.4 „**Übertragbarkeit der optimierten Synthese: MOF-14**“ anhand eines Beispiels aufgezeigt, dass die optimierten Bedingungen der mechanochemischen Synthese und der Aktivierung des Materials zur Herstellung weiterer Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften anwendbar sind.

4.1 Aufbau verschiedener Dimensionalitäten

Durch die mechanochemische Synthese sind metallorganische Verbindungen in allen Dimensionalitäten darstellbar, angefangen bei monomolekularen Komplexverbindungen bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken mit offener Gerüststruktur. Wie bereits in der Literaturdiskussion erwähnt, sind im Allgemeinen nur letztere als MOFs zu bezeichnen. Zudem bietet diese Klasse das weiteste und interessanteste Anwendungsspektrum. Die zahlreichen niederdimensionalen Verbindungen können als Vorstufen für den Aufbau dieser Netzwerke dienen. So können monomolekulare Komplexe, eindimensional-verknüpfte Ketten oder zweidimensionale Schichtstrukturen durch Umsetzungen mit ausgewählten Linkern oder durch direkte Verknüpfungen der Untereinheiten zu dreidimensionalen Netzwerken ausgebaut werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten über die mechanochemische Synthesemethode zahlreiche Verbindungen in allen Dimensionalitäten hergestellt werden. Dies wird in folgendem Kapitel exemplarisch anhand jeweils einer Substanzklasse für jede Dimensionalität belegt. Eine Übersicht dazu bietet Abbildung 4.1, die zudem aufzeigt, dass sich durch eine Substitution des Metallions viele isostrukturelle Verbindungen ableiten lassen. Als Beispiel für 0-dimensionale metallorganische Verbindungen, die über die mechanochemische Synthese darstellbar sind, dienen Metall-diisonicotinat-Tetrahydrate $[M(INS)_2(H_2O)_4]$. Über die Mechanochemie zugängliche Verbindungen mit eindimensional-verknüpfter Kettenstruktur sind z.B. Metalloxalat-Dihydrate $[M(Ox)(H_2O)_2]_n$. Zweidimensionale Schichtstrukturen hingegen werden beispielsweise von Metallmalonat-Dihydraten $[M(MS)(H_2O)_2]_n$ ausgebildet. Als Exempel für direkt über die mechanochemische Synthese darstellbare MOFs dienen die Kupferverbindungen des Typs $[Cu_3(L)_2(H_2O)_3]_n$, mit den anionischen Liganden L von Trimesinsäure (1,3,5-Benzentricarbonsäure) und 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoesäure. An letzteren wird aufgezeigt, wie sich durch Anwendung des Prinzips der isoretikulären Synthese aus einer Stammverbindung die Herstellung weiterer MOFs ableitet. Durch den Austausch von Liganden mit gleicher Topologie lassen sich die mechanochemischen Synthesebedingungen von einer Verbindung auf die andere übertragen. Im Anschluss werden Möglichkeiten erläutert, wie niederdimensionale metallorganische Verbindungen durch Vernetzung als Vorstufe bei der Herstellung von MOFs dienen.

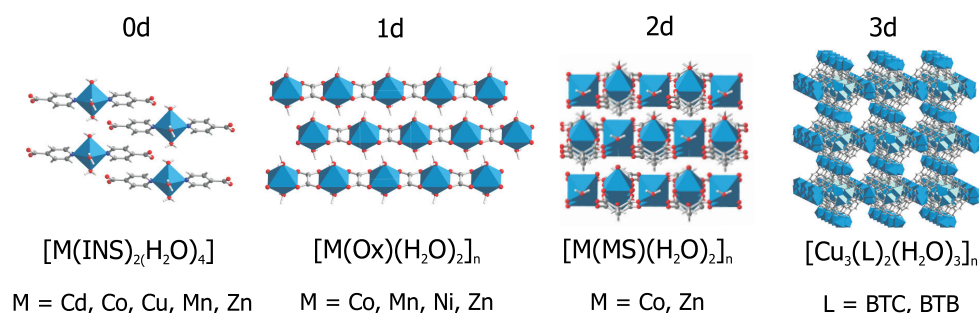


Abbildung 4.1: Beispiele mechanochemisch synthetisierter metallorganischer Verbindungen verschiedener Dimensionalität. Die Koordinationspolyeder um die Metallkationen sind blau, Sauerstoffatome rot, Stickstoffatome dunkelblau, Kohlenstoffatome grau und Wasserstoffatome weiß dargestellt. Die organischen Liganden: Isonicotinsäure (INS), Oxalsäure (Ox), Malonsäure (MS), Trimesinsäure (BTC) und 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoesäure (BTB).

Der Zusatz von Wasser oder verdünnter Natronlauge führte zur Bildung des gleichen Produkts. Die bei Raumtemperatur gemessenen Pulverdiffraktogramme beider Proben stimmen überein. Jedoch ist bei der Zugabe von NaOH zu vermuten, dass diese eine Neutralisationsreaktion mit der entstehenden Essigsäure unter Bildung des Salzes Natriumacetat (NaAc) eingeht. Das gebildete NaAc liegt in sehr geringer Menge vor, so dass die Empfindlichkeit der Methode XRD nicht ausreicht dieses im Produktgemisch nachzuweisen. Die metallorganische Verbindung besitzt ein wesentlich stärkeres Streuvermögen als NaAc und überlagert dessen Reflexe. Der Einsatz von Wasser beim LAG-Ansatz ist der Zugabe von Natronlauge demnach vorzuziehen, um die Bildung eines festen Nebenprodukts und somit die Notwendigkeit weiterer Reinigungsschritte zu vermeiden.

Über XRD wurde festgestellt, dass bei einer Frequenz der Kugelmühle von 30 Hz eine Reaktionszeit von 15 Minuten für eine quantitative Umsetzung ausreicht (s. Abb. 4.3 links). Die Isomorphie der Verbindungen führt zum Auftreten sehr ähnlicher Diffraktogramme. Über den Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen aus den entsprechenden Kristallstrukturen kann die phasenreine Bildung der einzelnen Verbindungen nachgewiesen werden.

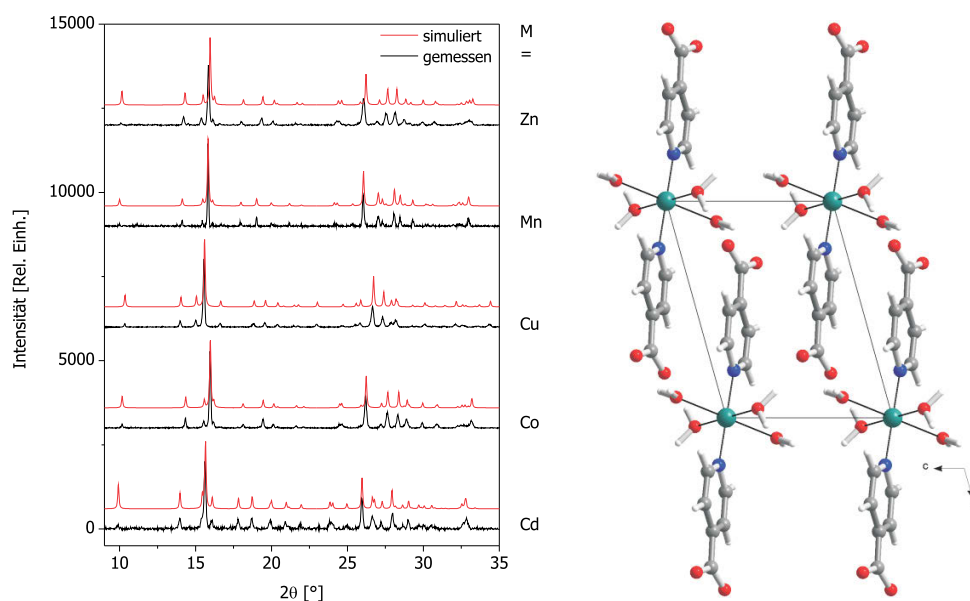


Abbildung 4.3: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) der Metall-diisonicotinate $[\text{M}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen. Rechts: Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [267] mit Blickrichtung entlang der b-Achse (Cu: grün, O: rot, C: grau, N: blau, H: weiß).

Die Strukturen bestehen aus isoliert vorliegenden Komplexverbindungen, in denen die Metallionen sechsfach koordiniert sind (s. Abb. 4.3 rechts). Die ausgebildeten trans-Oktaeder sind verzerrt (s. Abb. 4.4). In den äquatorialen Positionen des Oktaeders binden zwei Wassermoleküle sowie die zwei Stickstoffatome jeweils eines der trans-ständigen Isonicotinatligenanden. Die axialen Positionen werden von zwei Wassermolekülen besetzt. Die Carboxylatgruppen des Liganden liegen deprotoniert vor und sind an der Komplexbildung nicht beteiligt. Die isolierten Komplexverbindungen werden durch Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Stapelwechselwirkungen (der Abstand der Ringzentren beträgt $\frac{b}{2}$) zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden. In Abbildung 4.4 ist

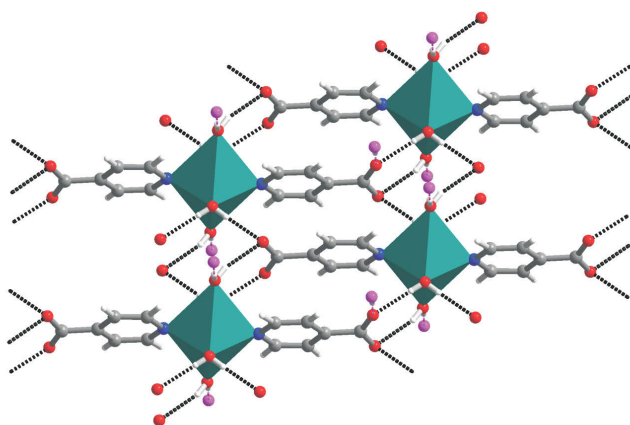


Abbildung 4.4: Darstellung des supramolekularen Netzwerks in $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [267] (CuN_2O_4 -Oktaeder: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß). Die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb einer Schicht sind als schwarze gestrichelte Linien, diejenigen zwischen den Schichten in pink dargestellt.

die supramolekulare Struktur dargestellt. Die an der Komplexbildung nicht beteiligten Carboxylatgruppen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierten Wassermolekülen aus, wodurch zweidimensionale Schichten entstehen. Durch weitere Wasserstoffbrückenbindungen werden benachbarte Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die isostrukturellen Verbindungen kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und ihre Gitterparameter sind in folgender Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Gitterparameter der verschiedenen $[\text{M}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.

M	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Ref.
Zn	6.338(1)	6.919(1)	9.277(1)	96.28(1)	104.91(1)	112.85(1)	352.124	1	[268]
Mn	6.4008(1)	6.9412(1)	9.3426(2)	95.531(1)	104.393(1)	112.516(1)	362.796	1	[269]
Cu	6.3334(3)	6.8871(3)	9.1807(4)	99.433(4)	105.190(4)	108.213(4)	353.658	1	[267]
Co	6.348(4)	6.888(3)	9.777(3)	97.61(5)	110.55(3)	113.10(6)	349.620	1	[267]
Cd	6.442(1)	6.959(1)	9.415(1)	94.83(1)	104.74(1)	112.00(1)	370.799	1	[270]

Die Mechanochemie stellt eine neuartige Synthesemethode für diese Verbindungen dar. Bislang in der Literatur beschriebene Synthesen verlaufen zumeist solvothermal. Beispielsweise wird für das Mangan-Produkt eine Reaktionszeiten von 3 Tagen bei einer Temperatur von 160°C und eine Ausbeute von 40 % angegeben [269]. Die hier vorgestellte mechanochemische Synthese hingegen benötigt lediglich 15 Minuten für einen quantitativen Edukturnsatz.

4.1.2 Kettenstrukturen (1d)

Ein Beispiel für metallorganische Verbindungen mit eindimensional-verknüpfter Kettenstruktur, die über die mechanochemische Synthesemethode hergestellt werden können, sind die isostrukturellen Metalloxalat-Dihydrate vom Typ $[M(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ mit $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$ und $\text{Ox} = \text{C}_2\text{O}_4$. Sie werden durch Reaktion von Oxalsäure-Dihydrat mit den entsprechenden Metallacetat-Hydraten (Ausnahme: NiCl_2) der entsprechenden zweiwertigen Metallionen im molaren Verhältnis von 1 : 1 gebildet. Es lässt sich folgende allgemeine Gleichung für die Neutralisationsreaktion aufstellen:

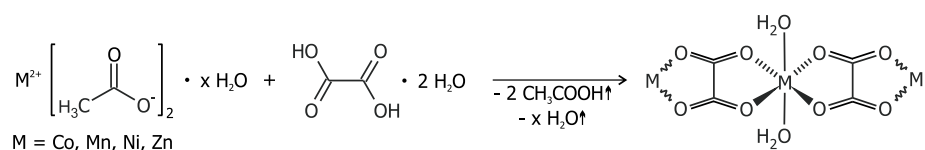


Abbildung 4.5: Allgemeine Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Metallacetat-Hydraten mit Oxalsäure-Dihydrat zu $[M(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Die mechanochemische Umsetzung verläuft durch eine reine Trockenvermahlung der Produkte. Dabei erscheint förderlich, dass beide Edukte als Hydrat eingesetzt werden. Durch die Vermahlung freigesetzte Wassermoleküle bewirken eine hohe Feuchtigkeit des Feststoffgemisches und begünstigen die Diffusion, so dass ein Protonentransfer zwischen den Edukten ermöglicht wird. Die als Nebenprodukt bei der Reaktion freiwerdende Essigsäure entweicht gasförmig aus dem Produktgemisch, ebenso wie überschüssiges Wasser. Bei einer Frequenz der Kugelmühle von 30 Hz beträgt die Reaktionszeit zur vollständigen Umsetzung zehn Minuten. In Abb. 4.6 links sind die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Produkte dargestellt. Über den Vergleich mit den Reflexen der jeweiligen Verbindungen (PDF) aus der Pulverdatenbank kann die phasenreine Umsetzung nachgewiesen werden.

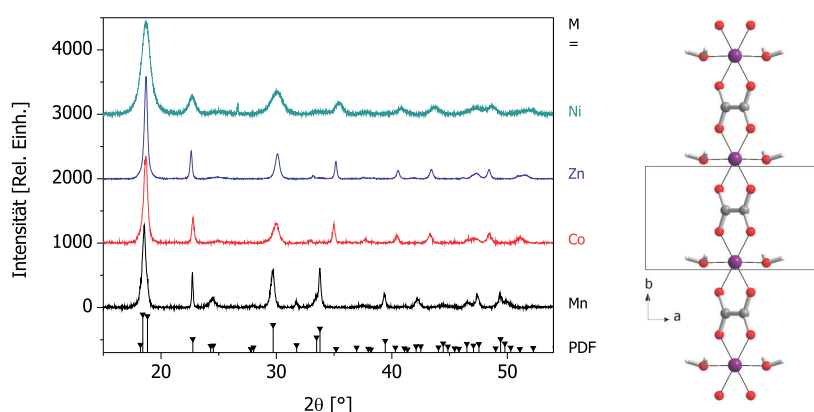


Abbildung 4.6: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mechanochemisch hergestellter Oxalate $[M(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ mit den Reflexlagen für $M = \text{Mn}$ aus der Pulverdatenbank (PDF:025-0544). Rechts: Darstellung einer der linearen Ketten in der Elementarzelle von $[\text{Co}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [271], Blickrichtung entlang der c -Achse (Co: lila, O: rot, C: grau, H: weiß).

Die Oxalate sind isostrukturell, wodurch sich ihre Diffraktogramme stark ähneln. Der Vergleich der gemessenen Diffraktogramme untereinander zeigt auf, dass die Reflexe des Nickeloxalats deutlich breiter sind als die der anderen Verbindungen. Dies spricht für eine geringere Kristallitgröße in dieser Probe. Die Kristallitgröße L lässt sich aus dem Diffraktogramm über die Scherrer-Formel [227] berechnen (s. Abschnitt „Röntgenpulverdiffraktometrie“ in Kap. 3.2.1). Um einen Vergleich zwischen den einzelnen Proben zu ermöglichen, wurde bei allen Berechnungen der intensivste Reflex (200) bei ca. $19^\circ 2\theta$ ausgewählt. Anhand der Co-Probe wird der Rechenweg exemplarisch verdeutlicht, die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Rechenbeispiel Co:

$$L = \frac{180}{\Pi} \cdot \frac{k \cdot \lambda}{\cos\theta \cdot FWHM} = \frac{180}{\Pi} \cdot \frac{0.89 \cdot 0.15406 \text{ nm}}{0.986743 \cdot 0.381} = 26.0 \text{ nm}$$

Tabelle 4.2: Berechnung der Kristallitgrößen aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen.

M =	Reflexlage 2θ [°]	Reflexbreite FWHM	Kristallitgröße [nm]
Ni	18.681	0.878	11.3
Zn	18.700	0.306	26.2
Co	18.680	0.381	26.0
Mn	18.417	0.342	23.3

Während die Werte der berechneten Kristallitgrößen für die aus den Acetaten gebildeten Verbindungen von Co, Mn und Zn mit durchschnittlich 25 nm sehr ähnlich sind, ist das für das Ni-Produkt erhaltene Ergebnis mit ca. 11 nm in etwa nur halb so groß. Bei der Synthese der Verbindung $[\text{Ni}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ wurde anstelle des Acetats das Chlorid $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als metallhaltiges Edukt eingesetzt (s. Abb. 4.7). Die anderen Reaktionsparameter wurden analog der anderen Synthesen angewandt. Demnach scheint die Wahl des Salzes als Edukt einen Einfluss auf die Kristallitgröße des Produkts auszuüben. Bei der Verwendung des Chlorids wird als Nebenprodukt Salzsäure ($\text{pK}_\text{S} -7$) gebildet, welche eine wesentlich stärkere Säure als Essigsäure ($\text{pK}_\text{S} 4.75$) darstellt.

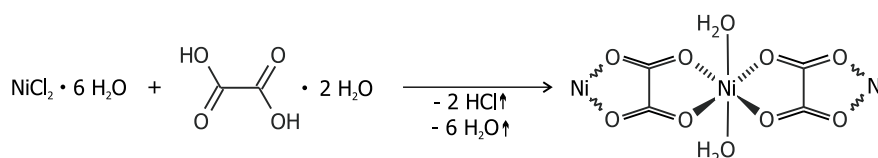


Abbildung 4.7: Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Nickelchlorid-Hexahydrat mit Oxalsäure-Dihydrat zu $[\text{Ni}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Die Strukturen der isostrukturellen $[M(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ sind aus eindimensionalen linearen Ketten aufgebaut. Der Abstand der Metallatome in einer Kette entspricht der Länge des Gitterparameters b (ca. 5.5 \AA) (s. Abb. 4.8 links). Die Metallatome befinden sich auf kristallographischen Ebenen mit den Indices (200), weshalb der 200-Reflex der intensivste im Diffraktogramm der Oxalate ist. In den $[M(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ -Ketten werden die zweifach geladenen Metallionen von den Oxalatliganden bis-bidentat verbrückt und die Koordinationssphäre der Metallionen wird durch zwei trans-ständige Wassermoleküle zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. In diesem befinden sich die Oxalationen in den äquatorialen Positionen und die Wassermoleküle in den axialen. Jedes Oxalation bildet zwei fünfgliedrige Chelatringe aus. Die benachbarten Ketten verlaufen parallel, sind aber gegeneinander verschoben, so dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Oxalatgruppen begünstigt ist. Die Struktureinheiten sind über $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. In Abbildung 4.8 rechts ist das entstehende dreidimensionale supramolekulare Netzwerk dargestellt.

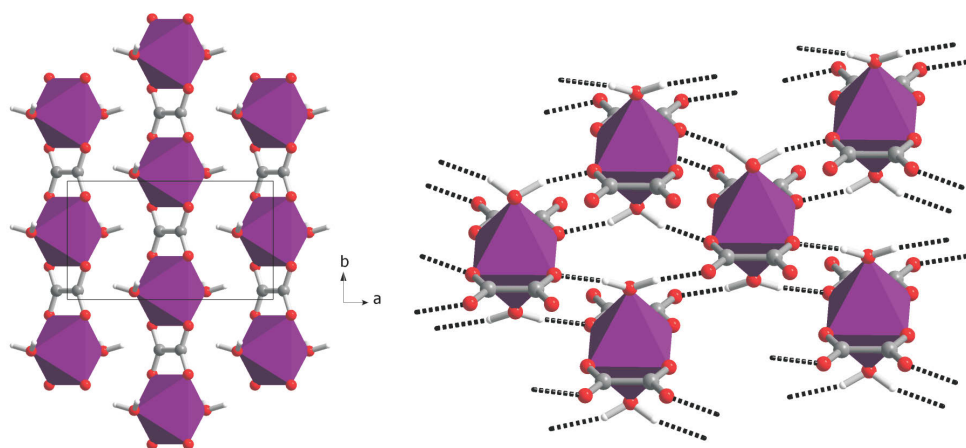


Abbildung 4.8: Darstellung der über die Oxalatliganden zu Ketten verknüpften Oktaeder (links) und des über Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) gebildeten supramolekularen Netzwerks in $[\text{Co}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [271] (rechts). Die Polyeder um die Metallkationen sind lila, Sauerstoffatome rot, Kohlenstoffatome grau und Wasserstoffatome weiß dargestellt.

Die mechanochemischen Reaktionen mit Cadmium- bzw. Kupferacetat verliefen ebenfalls quantitativ, jedoch wird bei Cadmium eine unbekannte Verbindung erhalten, die weder in der Einkristall- noch in der Pulverdatenbank bekannt ist. Bei Kupfer entsteht ein Oxalat anderer Struktur. Der Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit Einträgen aus der Pulverdatenbank zeigte, dass die mechanochemische Synthese die phasenreine Bildung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{Ox})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ermöglicht (s. Abb. 4.9)(PDF: 021-0297, [272]). Diese

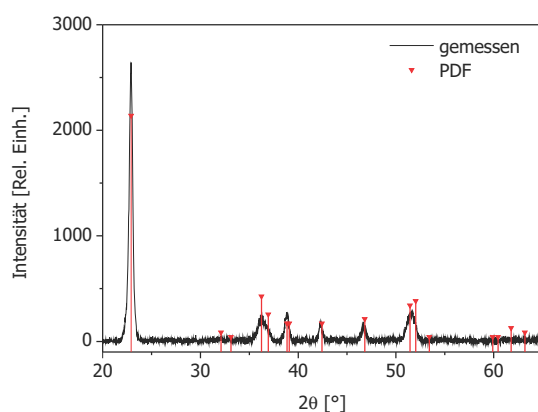


Abbildung 4.9: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms (schwarz) von Moolooit $[\text{Cu}(\text{Ox})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit den Reflexlagen der entsprechenden Verbindung aus der Pulverdatenbank (PDF: 021-0297) (rot).

wird als Moolooit bezeichnet und ihre Kristallstruktur ist bislang nicht aufgeklärt. Die synthetisierten isostrukturellen Verbindungen von Co, Mn, Ni und Zn werden als monokline α -Oxalate (Raumgruppe $C2/c$) bezeichnet. Moolooit zählt zu den sogenannten orthorhombischen α -Oxalaten (Raumgruppe $Pnnm$). Es existieren zudem zahlreiche weitere orthorhombische, monokline und trikline Polymorphe von Metalloxalaten. Die Gitterparameter der mechanochemisch synthetisierten Oxalate sind in Tab. 4.3 miteinander verglichen.

Tabelle 4.3: Gitterparameter der isostrukturellen monoklinen α -Oxalate $[M(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$) sowie des orthorhombischen α -Oxalats $[\text{Cu}(\text{Ox})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

M =	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	PDF und Ref.
Ni	11.775	5.333	9.833	127.2	491.84	4	025-0581 [273]
Zn	11.804	5.403	9.921	127.7	500.63	4	025-1029 [273]
Co	11.775	5.416	9.859	127.9	496.13	4	025-0251 [273]
Mn	12.016	5.632	9.961	128.4	528.29	4	025-0544 [273]
Cu	5.403	5.571	2.546	90	76.63	1	021-0297 [272]

Für diese Verbindungen werden bislang in der Literatur zumeist solvothermale Synthesen beschrieben. Beispielsweise wurde das Co-haltige Produkt hydrothermal bei 210°C im Autoklaven hergestellt, wobei die Reaktionszeit 12 Stunden betrug [271]. Zudem ist der Eduktumsatz bei dieser Synthese nicht vollständig. Der bislang unbekannte, solvensfreie mechanochemische Syntheseweg benötigt hingegen nur 10 Minuten für eine nahezu quantitative Ausbeute.

4.1.3 Schichtstrukturen (2d)

Über die mechanochemische Synthese herstellbare metallorganische Verbindungen mit zweidimensional-verbrückten Schichtstrukturen sind z.B. isostrukturelle Metallmalonat-Dihydrate vom Typ $[M(MS)(H_2O)_2]_n$ mit $M = Co, Zn$ und $MS = C_3H_2O_4$. Für die Neutralisationsreaktion von Metallacetat-Hydrat und Malonsäure im molaren Verhältnis von 1:1 lässt sich die in Abb. 4.10 dargestellte allgemeine Reaktionsgleichung formulieren.

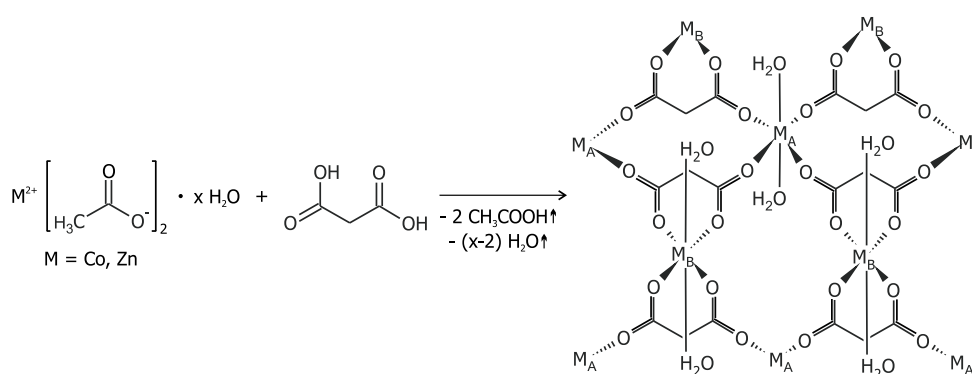


Abbildung 4.10: Allgemeine Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Metallacetat-Hydraten mit Malonsäure zu $[M(MS)(H_2O)_2]_n$.

Die Reaktionen verliefen als reine Trockenvermahlung der Edukte ohne Zusatz von Flüssigkeit. Demnach ist die Diffusion im Feststoffgemisch ausreichend hoch, um den Protonentransfer von Ligand zum metallhaltigen Edukt zu ermöglichen. Das verwendete Zinkacetat wurde als Dihydrat eingesetzt. Somit folgt aus der Reaktionsgleichung, dass die Menge der Wassermoleküle in Edukt und Produkt gleich ist und kein Wasser bei der Umsetzung freigesetzt wird. Die als Nebenprodukt gebildete Essigsäure entweicht gasförmig. Das verwendete Cobaltacetat lag als Tetrahydrat vor. Demnach entweicht überschüssiges Wasser bei der mechanochemischen Umsetzung gemeinsam mit der entstehenden Essigsäure aus dem Produktgemisch. Über XRD wurde festgestellt, dass bei einer Frequenz der Kugelmühle von 30 Hz eine Reaktionszeit von 25 Minuten für eine quantitative Umsetzung der Edukte ausreichend war. Durch den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit den Simulationen aus den entsprechenden Kristallstrukturen kann die phasenreine Bildung der Produkte nachgewiesen werden (s. Abb. 4.11 links). Die Malonate des Typs $[M(MS)(H_2O)_2]_n$ von Cobalt und Zink sind isostrukturell, woraus sehr ähnliche Pulverdiffraktogramme resultieren. Die Struktur ist aus Schichten aufgebaut und enthält zwei nicht äquivalente Metallionen (M_A und M_B), die über eine Malonatgruppe verbrückt werden (s. Abb. 4.12 links). Der Malonatligand koordiniert mittels zwei verschiedener Bindungsmodifikationen, bis-monodentat und bidentat. Die Schichten bestehen aus trans-Diaquametall(II)- ($[M_A(H_2O)_2]^{2+}$ -Kationen) und trans-Diaquabismalonatmetallat(II)-Einheiten ($[M_B(MS)_2(H_2O)_2]^{2-}$ -Anionen). Die Struktur wird somit treffender durch die Formel $[M_A(H_2O)_2][M_B(MS)_2(H_2O)_2]_n$ beschrieben.

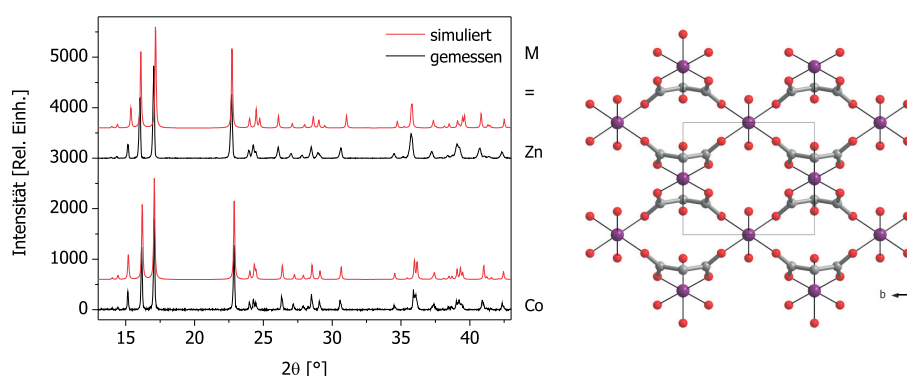


Abbildung 4.11: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) der Malonate $[M(MS)(H_2O)_2]_n$ mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen. Rechts: Entstehung der Schichtstruktur in der Elementarzelle von $[Co(MS)(H_2O)_2]_n$ [228] mit Blickrichtung entlang der a -Achse (Co: lila, O: rot, C: grau, H: für mehr Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die beiden kristallographisch unabhängigen Metallatome M_A und M_B sind sechsfach koordiniert und weisen eine verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre auf. In den apikalen Positionen befinden sich die trans-ständigen Wassermoleküle. In der äquatorialen Ebene koordinieren vier Sauerstoffatome von jeweils vier (bei M_A) bzw. zwei (bei M_B) Malonatliganden. Bei M_A wird der Oktaeder axial gestaucht, da die M-O-Bindungslängen äquatorial länger sind als apikal. Für M_B ist das Gegenteil der Fall, weshalb der Koordinationspolyeder gestreckt wird. Die entstehenden Schichten breiten sich in der bc -Ebene aus (s. Abb. 4.11 rechts). Die koordinierten Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der benachbarten Carboxylatgruppen innerhalb der Schicht aus. Zudem werden von den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken zu den Carboxylat-Sauerstoffatomen benachbarter Schichten ausgebildet, wodurch eine dreidimensionale Netzwerkstruktur entsteht (s. Abb. 4.12 rechts).

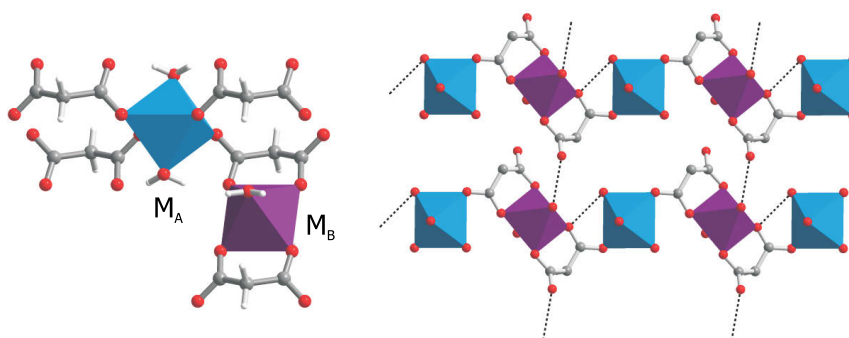


Abbildung 4.12: Links: Darstellung der beiden nicht äquivalenten Metallionen (M_A und M_B) und ihrer Koordinationssphäre in $[Co(MS)(H_2O)_2]_n$ [228] (Co_A : blau, Co_B : lila, O: rot, C: grau, H: weiß). Rechts: Darstellung der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) innerhalb und zwischen den Schichten der Struktur (H-Atome zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Die isostrukturellen Verbindungen $[M(MS)(H_2O)_2]_n$ kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C2/m$. Ihre Gitterparameter sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Neben der Bildung der isostrukturellen Malonate von Cobalt und Zink verläuft auch die 1:1-Umsetzung von Malonsäure und Cadmiumacetat quantitativ. Unter Anwendung der gleichen mechanochemischen Reaktionsparameter (30 Hz, 25 Min.) entsteht die Verbindung $[Cd(MS)(H_2O)]_n \cdot n H_2O$. Diese weist bei gleicher Summenformel im Gegensatz zu den Schichtstrukturen der Co- und Zn-Verbindung eine dreidimensionale Netzwerkstruktur mit einem kanalartigen Porensystem auf. Das Metallion besitzt in der Verbindung die Koordinationszahl 7. Anders als der Oktaeder bei Co und Zn liegt in der Cd-Verbindung eine pentagonale Bipyramide als Koordinationspolyeder vor. Obwohl Zink und Cadmium beide d^{10} -Metalle sind, ist nur letzteres in der Lage solch hohen Koordinationszahlen auszubilden. Die Koordinationszahl 7 ist für Cd nicht ungewöhnlich und tritt beispielsweise ebenfalls im Edukt Cadmiumacetat-Dihydrat auf. Durch Tempern kann eine vollständige Desolvatisierung des MOFs erreicht werden. Die solvensfreie Struktur $[Cd(MS)(H_2O)]_n$ besitzt eine Porosität von 7 %. Die Verbindung kristallisiert trigonal in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Gitterparameter sind in Tabelle 4.4 zum Vergleich aufgeführt. Die gemessenen Diffraktogramme sowie Details zur Struktur sind im Abschnitt „Desolvatisierung“ (s. S. 92f.) zu finden.

Tabelle 4.4: Gitterparameter der verschiedenen $[M(MS)(H_2O)_2]_n$.

M =	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β bzw. γ [°]	V [Å ³]	Z	Ref.
Zn	12.58(5)	7.41(5)	7.23(5)	119.0(5)	589	4	[274]
Co	12.646(3)	7.4040(10)	7.2970(10)	120.18(3)	590.61(2)	4	[228]
Cd	17.216(9)	17.216(9)	10.894(4)	120	2796.3	18	[275]
Mn	8.334	9.611	7.367	90	590.08	4	[276, 277]

Die mechanochemische 1:1-Umsetzung von Mangan-Acetat und Malonsäure verläuft ebenfalls quantitativ. Es entsteht das orthorhombische Polymorph $[Mn(MS)(H_2O)]_n$ mit $MS = C_3H_2O_4$. Die Identifizierung gelang durch den Abgleich des gemessenen Diffraktogramms mit dem entsprechenden PDF: 024-1796 [276] aus der Pulverdatenbank. Die Kristallstruktur ist nicht bekannt, allerdings wird ebenfalls das Vorliegen einer zweidimensionalen Schichtstruktur vermutet [277]. Die Gitterparameter des orthorhombischen Polymorphs (Raumgruppe $Pmab$) sind zum Vergleich in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Die hier beschriebene mechanochemische, solvensfreie Reaktion stellt eine neuartige Synthesemethode für die zwei- und dreidimensional-verknüpften Metallmalonate dar. Bislang bekannte Synthesen in Lösung verlaufen meist sehr zeitintensiv. Beispielsweise wurde das Cadmiummalonat $[Cd(MS)(H_2O)]_n \cdot n H_2O$ in Ref. [278] erst nach einem Monat erhalten. Die mechanochemische Synthese benötigt hingegen nur 25 Minuten für eine quantitative Umsetzung der Edukte.

4.1.4 Netzwerkstrukturen (3d)

Mittels der mechanochemischen Synthese ist es möglich, direkt aus den Edukten dreidimensional-verknüpfte Netzwerkstrukturen herzustellen. Die Umsetzung von Kupferacetat und Trimesinsäure (1,3,5-Benzentricarbonsäure) im molaren Verhältnis 3 : 2 führt zur Bildung von $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{BTC} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{COO}^-)_3$).

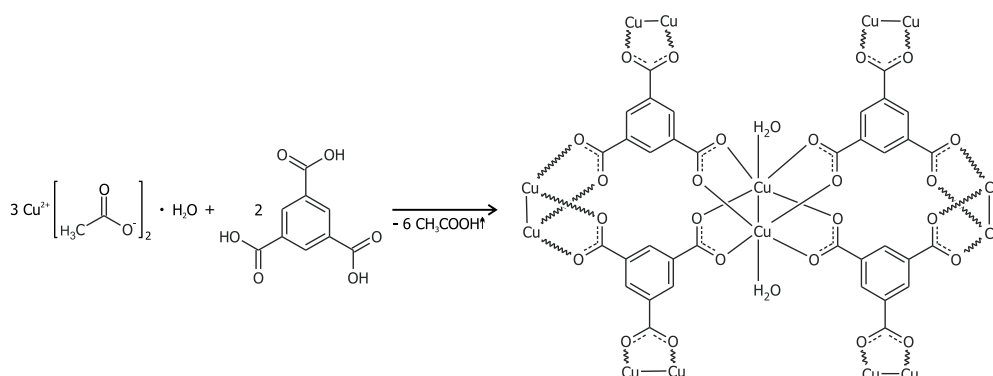


Abbildung 4.13: Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat mit Trimesinsäure zu HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

Die Reaktion wurde über den LAG-Ansatz durchgeführt, indem eine geringe Menge Ethanol zu den trockenen Edukten gegeben wurde. Dies diente einer Verkürzung der Reaktionszeit auf 25 Minuten, da eine Trockenvermahlung erst nach 60 Minuten quantitativ verläuft. Da Kupferacetat-Monohydrat als Edukt verwendet wurde, folgt aus der in Abb. 4.13 dargestellten Reaktionsgleichung, dass die in Edukt und Produkt enthaltene Menge Wasser gleich ist. Somit wird bei der Reaktion kein Wasser freigesetzt. Die sechs gebildeten Äquivalente Essigsäure verdampfen während der Reaktion nicht vollständig. Ein geringer Anteil wird in den Poren des MOFs eingelagert. Über den Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit den aus der entsprechenden Kristallstruktur simulierten Reflexlagen kann die quantitative Reaktion nachgewiesen werden (s. Abb. 4.14 links).

Die Struktur der Formeleinheit $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ist ein dreidimensional-verknüpftes Netzwerk. Jeder Trimesatligand ist von sechs Kupferionen umgeben, wobei jede Carboxylatgruppe jeweils zwei Metallzentren bidentat verbrückt. Der Cu-Cu-Abstand ist mit 2.628(2) Å relativ kurz. Die Struktur wird aus Dikupfer(II)-tetracarboxylat-Einheiten $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_4(\text{X})_2]$ aufgebaut, welche aufgrund ihrer Geometrie als sogenannte Schaufelrad-Cluster bezeichnet werden (s. Abb. 4.14 rechts). Das X repräsentiert beliebige Solvensmoleküle. Durch deren axiale Koordination (gegenüberliegend zur Cu-Cu-Bindung) wird die pseudo-oktaedrische Koordinationssphäre der Kupferionen ergänzt. Weder die Substitution noch die Eliminierung dieser Moleküle bewirken Veränderungen des Pulverdiffraktogramms. Sind diese X Wassermoleküle, ist die hydratisierte Verbindung unter der Bezeichnung HKUST-1 als $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 10n \text{ H}_2\text{O}$ bekannt [9].

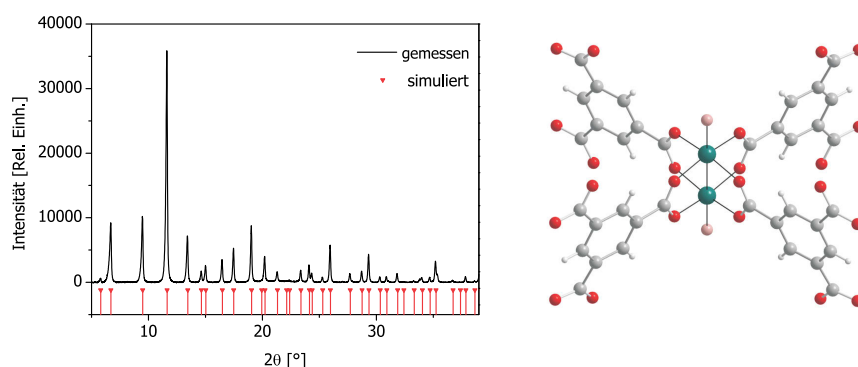


Abbildung 4.14: Links: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms (schwarz) von $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ mit den theoretischen Reflexlagen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstruktur [9]. Rechts: Abbildung der dimeren Untereinheit $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_4(\text{X})_2]$ (Cu: grün, O: rot, C: grau, H: weiß, X: rosa), wobei X ein beliebiges Solvensmolekül darstellt.

Die einzelnen $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_4(\text{X})_2]$ -Untereinheiten sind derartig miteinander verknüpft, dass ein dreidimensionales Netzwerk mit einem kanalartig verbundenen Porensystem gebildet wird (s. Abb. 4.15). Die X Solvensmoleküle ragen ins Innere dieser Kanäle hinein, so dass durch ihren Austausch die Poreninnenwände chemisch funktionalisiert werden können.

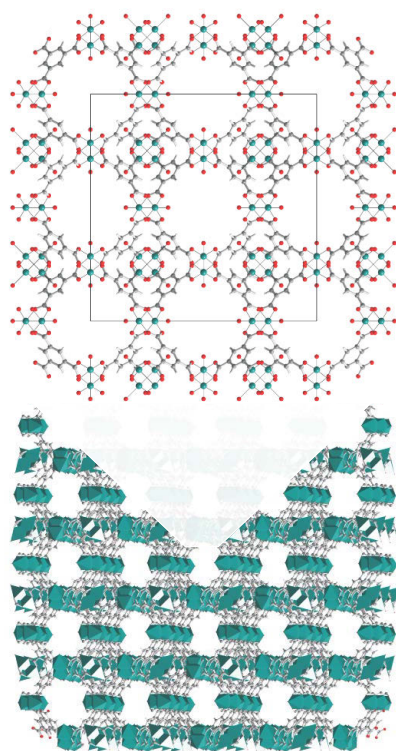


Abbildung 4.15: Darstellung der porösen Netzwerkstruktur in HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (Cu/Polyeder: grün, O: rot, C: grau, H: weiß).

Der Porendurchmesser beträgt 9 Å. In den Poren können bis zu zehn zusätzliche Wassermoleküle pro Formeleinheit eingelagert sein. Wird die Verbindung desolvatisiert, beträgt die aus der Kristallstruktur berechnete zugängliche Porosität 64 % [279, 280]. Aufgrund der hohen Porosität und der großen Sorptionskapazität stellt die Verbindung HKUST-1 einen interessanten Vertreter der MOFs mit einem sehr hohen Anwendungspotential dar. Durch Aktivierung, d.h. die Entfernung der axial koordinierenden Solvensmoleküle X, werden zusätzlich ungesättigte Metallzentren generiert. Deshalb ist diese Verbindung zudem ein potentieller Kandidat für katalytische Anwendungen. Typischerweise wird dieses MOF solvothermal hergestellt, beispielsweise für 12 Stunden bei 180°C in einem Wasser-Ethanol-Gemisch [9], wobei als Nebenprodukte metallisches Kupfer und Kupferoxid Cu_2O entstehen. Die mechanochemische Synthese hingegen benötigt lediglich 25 Minuten für eine quantitative Umsetzung und bietet somit eine schnelle, unkomplizierte und preiswerte Darstellungsmethode für $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [204].

Im Folgenden wird vorgestellt, dass durch Anwendung der mechanochemischen Reaktionsparameter von HKUST-1 strukturanaloge Verbindungen vom Typ $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ herstellbar sind. Dies gelingt durch den Einsatz von Liganden L, die die gleiche Netzwerktopologie bedingen und bedeutet, dass L die gleiche Anzahl von Koordinationsstellen

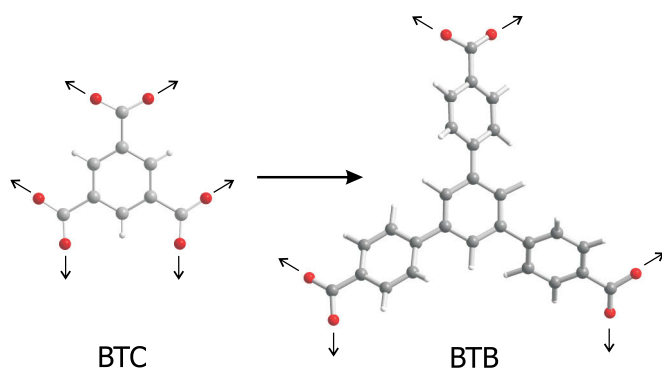


Abbildung 4.16: Vergleich der Liganden BTC (1,3,5-Benzentricarboxylat, $\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) und BTB (4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoat, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6$).

in gleicher Geometrie aufweisen muss. Das Prinzip wird als sogenannte isoretikuläre Synthese bezeichnet. Durch Verwendung längerer Liganden sollte zudem eine Vergrößerung der Porenweite erreichbar sein. Unter anderem wurde als Ligand 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoesäure (H_3BTB) eingesetzt. BTB besitzt bei einer wesentlich größeren Länge die gleiche Anzahl und Anordnung an Koordinationsstellen (siehe Pfeile in Abbildung 4.16) wie

der Ligand BTC, durch den sich HKUST-1 mechanochemisch darstellen lässt.

Kupferacetat und H_3BTB wurden in der Kugelmühle mechanochemisch miteinander umgesetzt, dabei wurden die Reaktionsparameter von HKUST-1 adaptiert (molares Verhältnis 3 : 2, 30 Hz, 25 Min.). Somit verändert sich die in Abb. 4.13 dargestellte Reaktionsgleichung zu:

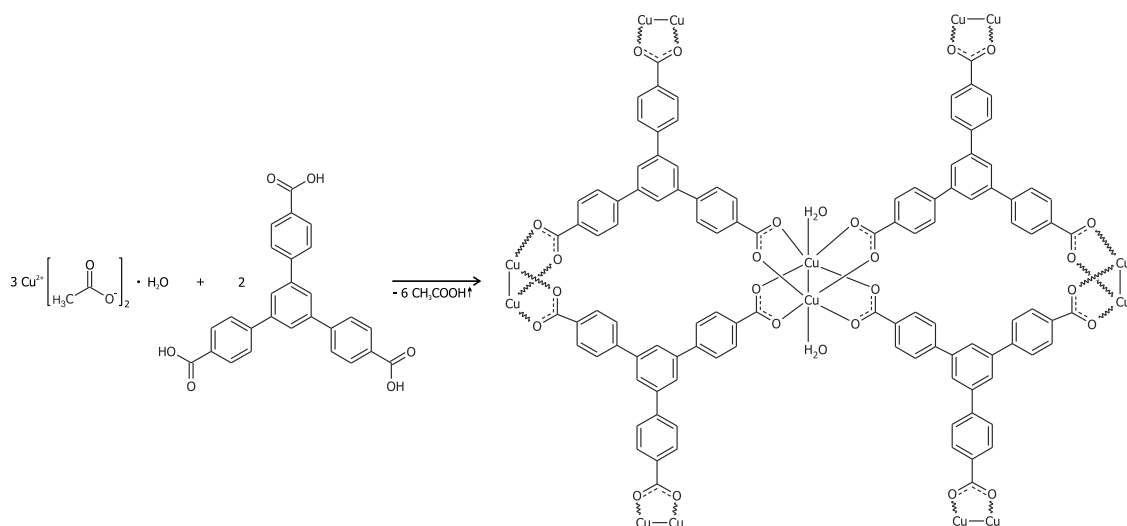


Abbildung 4.17: Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat mit 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoesäure (H_3BTB) zu MOF-14 $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

Der Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit den aus der betreffenden Kristallstruktur berechneten Reflexlagen zeigt auf, dass 25 Minuten bei 30 Hz ausreichen, um die Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ quantitativ zu erhalten (s. Abb. 4.18 links).

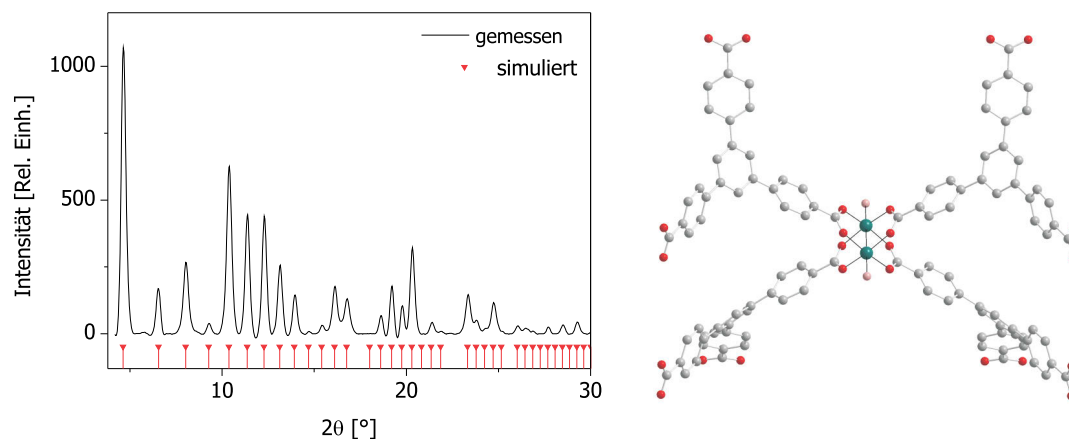


Abbildung 4.18: Links: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms (schwarz) von $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ mit den theoretischen Reflexlagen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstruktur [37]. Rechts: Abbildung der dimeren Untereinheit $[\text{Cu}_2(\text{BTB})_4(\text{X})_2]$ (Cu: grün, O: rot, C: grau, X: rosa), wobei X ein beliebiges Solvensmolekül darstellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

$[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (BTB = 4,4',4''-benzen-1,3,5-triyl-tribenzoat, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6$) stellt ein strukturelles Analogon des vorher besprochenen HKUST-1 dar. Auch diese Verbindung besitzt eine dreidimensional-verknüpfte Netzwerkstruktur und wird aus der dimeren Kupfereinheit $[\text{Cu}_2(\text{BTB})_4(\text{X})_2]$ aufgebaut (s. Abb. 4.18 rechts). Ist $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ und sind die Poren nicht gefüllt, wird die Verbindung als evakuiertes MOF-14 bezeichnet [37]. In MOF-14 verknüpft jeder BTB-Ligand drei dieser Untereinheiten, an denen wiederum jeweils vier Liganden gebunden sind. Es entsteht somit ein (3,4)-verbundenes Netz mit Pt_3O_4 -Topologie (siehe Abschnitt „Anorganische Baueinheiten, SBUs, Aufbauprinzipien, Wechselwirkungen“ in Kap. 2.1.1, S. 8). Im Unterschied zu HKUST-1, dessen kuboktaedrisches Netzwerk unverwoben vorliegt, tritt bei MOF-14 Interpenetration auf. Zwei identische Netze mit einem Abstand von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ sind dabei miteinander verwoben. Dies bedingt eine gegenseitige Festigung der Netze, so dass eine ausreichende Rigidität erreicht wird, um die offene Gerüststruktur auszubilden. Aufgrund der Catenation sind die strukturanalogen MOFs HKUST-1 und MOF-14 nicht isoretikulär. Das kanalartige Porensystem (s. Abb. 4.19) in MOF-14 weist trotz der Verwebung eine sehr große Porenweite von 16 Å auf. Die berechnete zugängliche Porosität beträgt 29 % des Volumens der Elementarzelle [279, 280]. MOF-14 besitzt somit eine geringe Porosität als HKUST-1 (64 %), obwohl der Porendurchmesser wesentlich größer ist (HKUST-1 weist eine Porengröße von 9 Å auf).

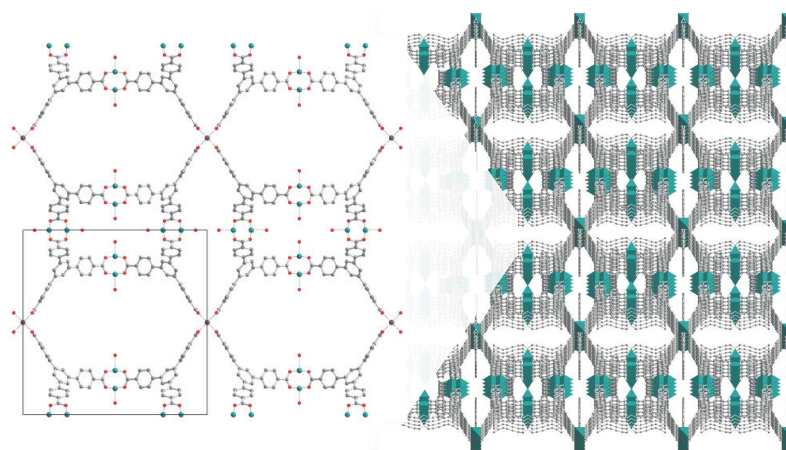


Abbildung 4.19: Darstellung der porösen Struktur eines Netzes (rechts) und Vergrößerung der Umgebung einer Pore (links) in $[Cu_3(BTB)_2(H_2O)_3]_n$. Die Kupferionen bzw. deren Koordinationspolyeder sind in grün, die Sauerstoffatome in rot und die Kohlenstoffatome in grau abgebildet. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

HKUST-1 kristallisiert kubisch-flächenzentriert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und MOF-14 in $Im\bar{3}$. Die Gitterparameter sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 4.5: Gitterparameter der verschiedenen $[Cu_3(L)_2(H_2O)_3]_n$.

L =	a [Å]	V [Å ³]	Z	Raumgruppe	Ref.
BTC	26.343(5)	18280(7)	16	$Fm\bar{3}m$	[9]
BTB	26.9193(10)	19507.036	12	$Im\bar{3}$	[37]

Durch die Adaption der Reaktionsparameter von HKUST-1 konnte MOF-14 erstmalig mechanochemisch synthetisiert werden. Die in der Literatur bekannte solvothermale Synthese in einem Gemisch aus Ethanol, DMF, Wasser und Pyridin benötigt bei 65°C eine Reaktionszeit von einem Tag [37]. Hingegen lässt sich MOF-14 in der Kugelmühle in 25 Minuten quantitativ darstellen.

4.1.5 Vernetzung von Precursoren zu MOFs

Wie in der Einführung dieses Abschnittes erwähnt, lassen sich niederdimensionale metallorganische Verbindungen zu dreidimensionalen Netzwerkstrukturen ausbauen. Dies kann entweder durch die direkte Verknüpfung der Untereinheiten gelingen oder durch die Einführung eines weiteren Liganden. Im Folgenden werden Beispiele vorgestellt, wie dies ausgehend von mechanochemisch synthetisierten Produkten gelingt.

Setzt man Kupferacetat und Isonicotinsäure im Verhältnis 1 : 2 mechanochemisch unter Zugabe von Wasser miteinander um, erhält man als Produkt Tetraaqua-bis(isonicotinato)-kupfer(II) $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, wie bereits im Abschnitt „Monomolekulare Komplexverbindungen (0d)“ dieses Kapitels vorgestellt. Diese Zuordnung sowie der Nachweis über die phasenreine Bildung gelingt durch den Vergleich des gemessenen Diffraktogramms der Probe mit dem aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm (s. Abb. 4.20 links, unten). Die Verbindung liegt molekular vor. Das Kupferion ist sechsfach koordiniert von vier Wassermolekülen und zwei trans-ständigen Isonicotinatliganden, die nur über das Pyridyl-Stickstoffatom gebunden werden. Die Carboxylatfunktionen sind an der Komplexbildung nicht beteiligt (s. Abb. 4.20 rechts, unten). Wird diese Verbindung bei 150°C getempert, erfolgt innerhalb weniger Minuten eine Umwandlung von der molekularen Verbindung hin zu der dreidimensionalen Gerüststruktur Bis(isonicotinato)-kupfer(II)-Dihydrat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ (s. Abb. 4.20 links, mittig). Die Koordinationsverhältnisse der Metallionen und Liganden in dieser Struktur unterscheiden sich grundlegend von der Ausgangsverbindung. Es befinden sich keine Wassermoleküle mehr in der direkten Koordinationssphäre des Kupferions, welches nun fünffach koordiniert vorliegt. Je zwei trans-ständige Pyridyl-Stickstoffatome sowie die Sauerstoffatome dreier Carboxylatgruppen bilden eine verzerrte quadratische Pyramide aus (s. Abb. 4.20 rechts oben).

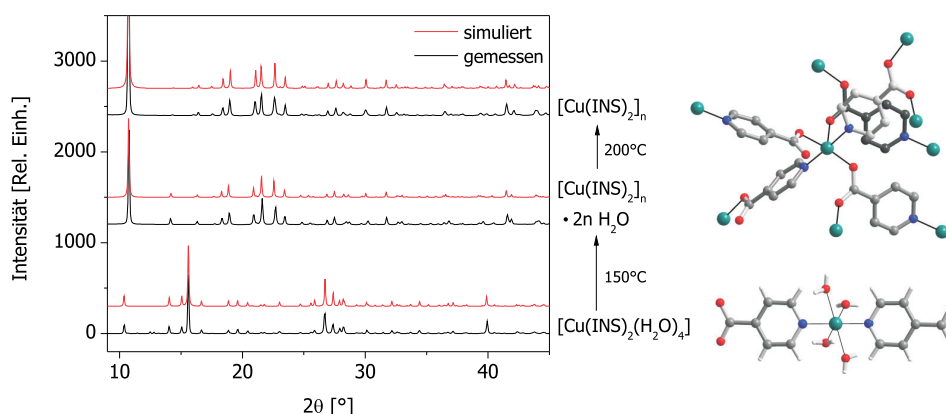


Abbildung 4.20: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen, bei der thermischen Umwandlung von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ über $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ in $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$. Rechts: Darstellung der Struktur von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (unten) und des Strukturmotivs von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ (oben) (Cu: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß). In der oberen Darstellung wurden zur Übersichtlichkeit die Wasserstoffatome weggelassen, der aromatische Ring des hinteren Liganden dunkler und der des vorderen heller dargestellt.

Neben den Stickstoffatomen besteht die äquatoriale Basis aus zwei trans-ständigen Carboxylat-Sauerstoffatomen. Eine dieser Carboxylatgruppen koordiniert dabei monodentat, während die andere bidentat eine Verbrückung zu der Spitze eines benachbarten Metallzentrums aufbaut. Es entsteht eine dreidimensionale Gerüststruktur, die ein kanalartiges Porensystem entlang der *a*-Achse besitzt. Die Poren sind quadratisch geformt und werden von vier, über vier Isonicotinatliganden verbrückte, Kupferzentren gebildet (s. Abb. 4.21 links). Die Porengröße (Cu-Cu-Abstand) beträgt ca. 9 Å. Die unkoordinierten Wassermoleküle in $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ sind in den Porenkanälen eingelagert und bilden untereinander Wasserstoffbrückenbindungen aus. Zudem werden diese auch zu den freien Sauerstoffatomen der monodentaten Carboxylatgruppen, die in die Kanäle hineinragen, ausgebildet (s. Abb. 4.21 links).

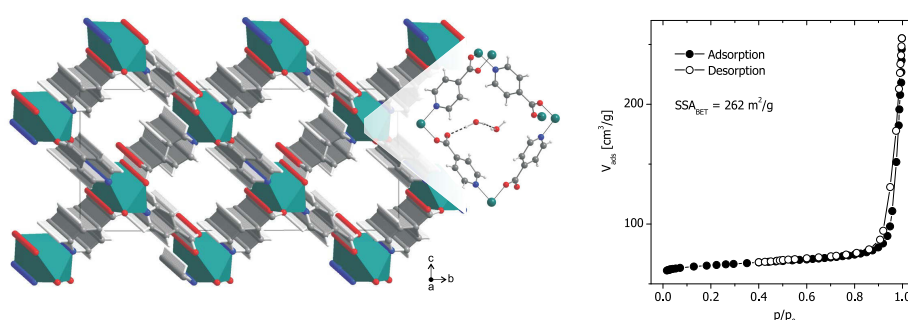


Abbildung 4.21: Links: Darstellung des Porensystems in $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ entlang der *a*-Achse. Die Koordinationspolyeder um die Metallkationen sind grün, Sauerstoffatome rot, Stickstoffatome blau, Kohlenstoffatome grau und Wasserstoffatome weiß abgebildet. In der Vergrößerung ist der Aufbau einer Pore genauer dargestellt sowie die Position der durch Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) gebundenen Wassermoleküle des Hydrats $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ [281]. Rechts: Darstellung der Stickstoffisothermen von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ bei 77K. Die Adsorption ist durch gefüllte, die Desorption durch leere Symbole abgebildet.

Wird die Verbindung nun weiter auf 200°C erhitzt, kann nach kurzer Zeit die Bildung des vollständig dehydratisierten Produkts $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ im Diffraktogramm beobachtet werden (s. Abb. 4.20 links, oben). Die Netzwerkstruktur bleibt dabei erhalten, es kommt lediglich zu einer Vergrößerung des Dihedralwinkels zwischen den trans-ständigen Liganden, wodurch sich die Porengröße leicht auf ca. 12 Å vergrößert. Die Differenz der Gitterparameter ist minimal (siehe Tabelle 4.6). Aus diesem Grund ähneln sich die Diffraktogramme der hydratisierten und dehydratisierten Form stark. Die solvensfreie Struktur weist eine zugängliche Porosität von 23 %, aus der Kristallstruktur berechnet [279, 280], auf. Die über Stickstoffadsorption gemessenen Isothermen sind in Abbildung 4.21 rechts dargestellt. Aus ihnen wurde mittels BET-Verfahren eine spezifische Oberfläche der Probe SSA_{BET} von 262 m^2/g berechnet. Durch Tempern der molekularen Verbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ läßt sich demnach eine dreidimensionale Netzwerkstruktur mit einem zugänglichen Porensystem herstellen, weshalb sie als Vorstufe der Gerüstverbindung zu betrachten ist. Der zweistufige Prozess ist als sogenannte Grinding-Annealing-Methode einzuordnen. Die erste Stufe stellt dabei die mechanochemische Synthese von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ dar, die bereits ausführlich beschrieben wurde. Die zweite Stufe, die thermische Umwandlung in $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$, wird im Folgendem näher erläutert.

Der monomolekulare Komplex $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ liegt als trans-Oktaeder vor (s. Abb. 4.22 links) und weist aufgrund eines Jahn-Teller-Effekts eine verstärkte Verzerrung auf [267]. Die Koordinationssphäre besteht aus zwei Pyridyl-Stickstoffatomen der Liganden und zwei Wassermolekülen in der äquatorialen Ebene, während die axialen Positionen von zwei Wassermolekülen besetzt werden. Zwischen den koordinierten Wassermolekülen und den nicht an der Komplexbildung beteiligten, deprotonierten Carboxylatgruppen werden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet (s. Abb. 4.22 links, gestrichelte Linien). Es entsteht ein dreidimensionales supramolekulares Netzwerk mit rechteckigen Kanälen ($4 \times 6 \text{ \AA}$) [282]. Diese Art „Vorkoordination“ erscheint förderlich für die spätere Weitervernetzung zur Gerüststruktur.

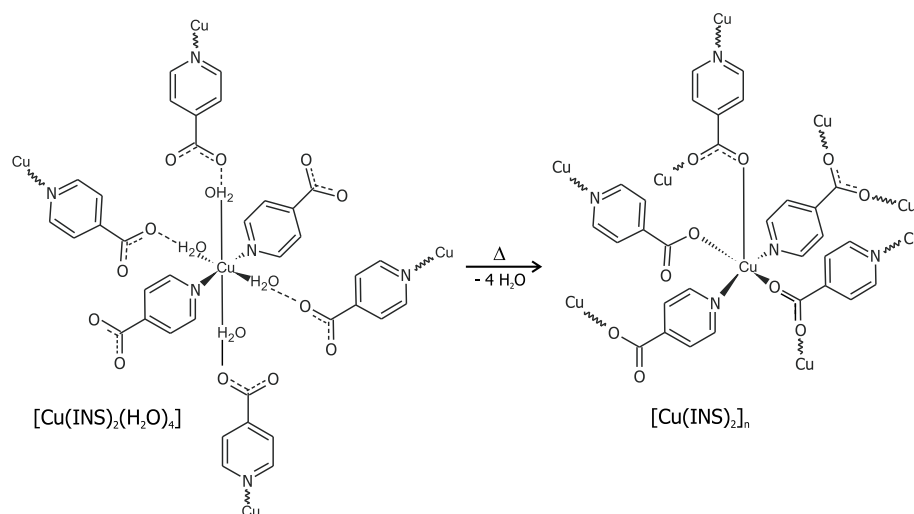


Abbildung 4.22: Die nulldimensionalen Komplexe in $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (links) bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) aus. Diese „Vorkoordination“ begünstigt die durch Tempern verursachte Substitutionsreaktion zur dreidimensionalen Gerüststruktur von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ (rechts).

Die in Abb. 4.22 dargestellte nucleophile Substitutionsreaktion zwischen den Komplexen verläuft vermutlich über einen konzertierten Austauschmechanismus. Dieser stellt eine Übergangsform zwischen den Grenzfällen des rein assoziativen (d.h. Bindungsbildung vor -bruch) und rein dissoziativen (Bindungsbildung nach -bruch) Reaktionsmechanismus dar, und verläuft über einen Begegnungskomplex (Eigen-Wilkens-Mechanismus). Aufgrund der hohen Koordinationszahl des Kupferions wird angenommen, dass die Reaktion dabei stärker dissoziativ initiiert verläuft. Das Tempern bedingt die Abspaltung der koordinierten Wassermoleküle. Gleichzeitig erfolgt die Ausbildung von koordinativen Bindungen zwischen den ungesättigten Metallzentren und jeweils einem der Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen (welche vorher an der Komplexbindung nicht beteiligt waren) aus deren zweiter Koordinationssphäre. Dies führt zu jeweils zwei Kupferionen bidentat verbrückenden Carboxylatgruppen. Es werden nur drei der vorher vier Koordinationsstellen der Metallzentren von den INS-Liganden wieder besetzt, da sie einen sterisch weitaus höheren Anspruch als die Wassermoleküle besitzen, die sie substituieren. Die Koordinationssphäre des Kupferions wechselt dadurch von oktaedrisch zu quadratisch-pyramidal. Daraus folgt, dass zudem monodentat koordinierte Carboxylatgruppen vorliegen, welche keinen Partner

zur Ausbildung der bidentat verbrückenden Koordination besitzen. Das Verhältnis von bidentat verbrückender und monodentater Koordination beträgt 3 : 2. Die unkoordinierten Sauerstoffatome der monodentaten Carboxylatgruppen ragen in das Innere der gebildeten Poren hinein, und stehen für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Gastmolekülen zur Verfügung, wie in Abb. 4.21 links für das Dihydrat gezeigt wurde. Die molekulare Verbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$), während die dreidimensionalen Strukturen $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ monoklin vorliegen (Raumgruppe Cc). Die Gitterparameter sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Gitterparameter von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1), $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{ H}_2\text{O}$ (2) und $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ (3).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Ref.
1	9.1807(4)	6.3334(3)	6.8871(3)	108.213(4)	99.433(4)	105.190(4)	353.658	1	[267]
2	4.9967(5)	24.971(2)	11.110(1)	90	98.86(1)	90	1368.5(2)	4	[283]
3	4.958(1)	24.631(2)	11.232(1)	90	98.325(1)	90	1357.2(1)	4	[49]

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass sich die mechanochemisch synthetisierte Verbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ als Precursor zur Bildung des MOFs $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ einsetzen lässt. Durch Tempern der monomolekularen Ausgangsverbindung wird eine Vernetzung der Untereinheiten zu einer dreidimensionalen Gerüststruktur mit hoher Porosität erreicht. Der mechanochemische Zugang zu $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ über den Grinding-Annealing-Ansatz, ausgehend von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ als Vorstufe, war bislang nicht bekannt.

Über den mechanochemischen Syntheseweg lassen sich durch Verwendung von Acetaten anderer zweiwertiger Metallionen isostrukturelle Verbindungen vom Typ $[M(INS)_2(H_2O)_4]$ ableiten. Deshalb wurde auch für diese untersucht, ob sich durch Tempern eine Weitervernetzung zu MOFs erreichen lässt. Beispielsweise unterliegt die Verbindung von Zink bei zweistündigem Ausheizen bei 200°C ebenfalls einem Phasenübergang. Durch Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit aus den entsprechenden Kristallstrukturen simulierten Diffraktogrammen lässt sich die Phasenumwandlung beweisen und eine Zuordnung treffen (s. Abb. 4.23 links). Durch Tempern der monomolekularen Komplexe $[Zn(INS)_2(H_2O)_4]$ konnte analog der Cu-Verbindung die Bildung der dreidimensional-verknüpften Netzwerkverbindung $[Zn(INS)_2]_n$ beobachtet werden. Die koordinierenden Wassermoleküle des triklinen monomolekularen Tetrahydrats ($P\bar{1}$, Details zur Struktur im Abschnitt „Monomolekulare Komplexverbindungen (0d)“ dieses Kapitels) werden durch das Tempern freigesetzt und es entsteht die solvensfreie Netzwerkstruktur $[Zn(INS)_2]_n$, die orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisiert (s. Tab. 4.7). Die Zinkionen sind darin tetraedrisch trans-ständig von jeweils zwei Pyridyl-Stickstoffatomen sowie zwei Sauerstoffatomen von monodentat bindenden Carboxylatgruppen koordiniert (s. Abb. 4.23 rechts).

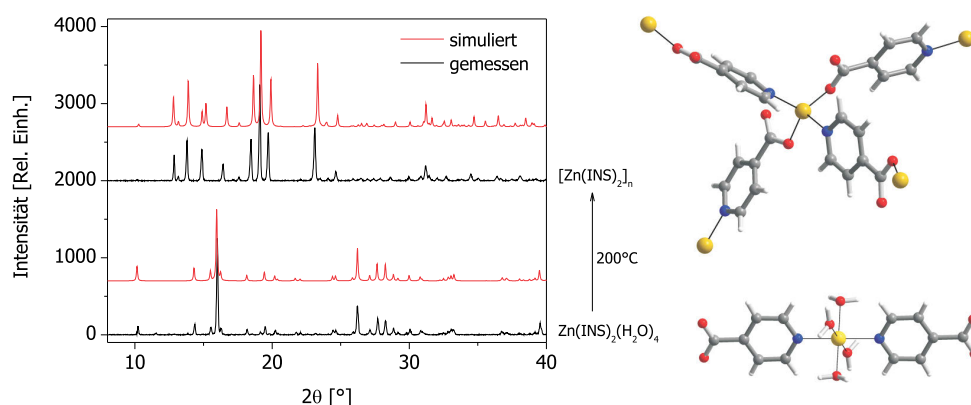


Abbildung 4.23: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen bei der thermischen Umwandlung von $[Zn(INS)_2(H_2O)_4]$ in $[Zn(INS)_2]_n$. Rechts: Darstellung der Struktur von $[Zn(INS)_2(H_2O)_4]$ [268] (unten) und des Strukturmotivs von $[Zn(INS)_2]_n$ [284] (Zn: gelb, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).

Die zweite Stufe dieser Grinding-Annealing-Umsetzung besteht in der in Abbildung 4.24 gezeigten Substitutionsreaktion. Dabei werden vier Wassermoleküle aus der Koordinationssphäre des Metallzentrums entfernt und zwei neue koordinative Bindungen zu jeweils einem der Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen von zwei Liganden ausgebildet, die sich durch die vorherigen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Nachbarschaft befanden. Bei dieser Reaktion wechselt die Koordination des Metallions von oktaedrisch zu tetraedrisch. Die Verbrückung der Metallzentren erfolgt durch zwei der ausschließlich monodentat koordinierenden Carboxylatgruppen und zwei Pyridyl-Stickstoffatome. Im Gegensatz zu dem vor der Umwandlung vorliegenden Oktaeder, sind die beiden N-koordinierenden INS-Liganden im Tetraeder nicht mehr trans-ständig zueinander angeord-

net. Deshalb wird aus der Position der N-INS-Liganden zueinander geschlußfolgert, dass bei der Substitution eine äquatoriale sowie eine axiale Position des vorherigen Oktaeders unbesetzt bleiben.

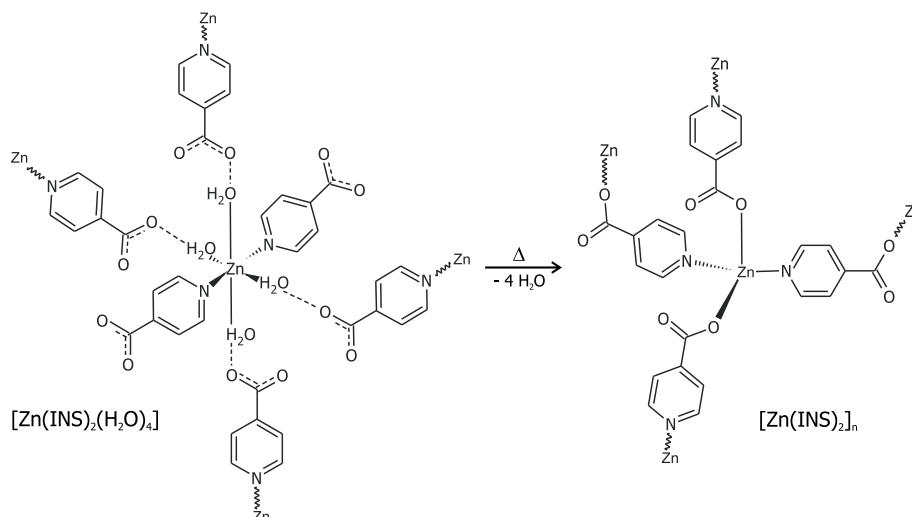


Abbildung 4.24: Die nulldimensionalen Komplexe in $[\text{Zn}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (links) bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) aus. Diese „Vorkoordination“ begünstigt die durch Tempern verursachte Substitutionsreaktion zur dreidimensionalen Gerüststruktur von $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$ (rechts).

Die resultierende dreidimensionale Netzwerkstruktur besitzt Poren mit einer Größe von ca. 9 Å (Zn-Zn-Abstand)(s. Abb. 4.25 rechts). Da drei dieser Netze interpenetrieren, weist dieses MOF keine zugängliche Porosität auf. Es ist demnach nicht einsetzbar für Sorptionsanwendungen, jedoch ist es aufgrund der azentrischen Struktur beispielweise interessant für den Einsatz als NLO-Material [284].

Das gemessene Diffraktogramm von $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$ weist Abweichungen zu dem aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm auf (s. Abb. 4.23 links oben). Deshalb wurde eine Strukturverfeinerung durchgeführt, und das gemessene Pulverdiffraktogramm zunächst indiziert. Mit zwei verschiedenen Programmen wurden nahezu identische Einheitszellen gefunden, die im Gegensatz zu der Ausgangsstruktur aus der Datenbank größere Elementarzellen aufweisen (siehe Tabelle 4.7). Sowohl das Programm EXPO [231] als auch FOX [230] identifizierten als Raumgruppe $P2_12_12_1$.

Tabelle 4.7: Gitterparameter von $[\text{Zn}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1) und $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$ (2) sowie Vergleich mit den für (2) indizierten Einheitszellen mittels EXPO (3) und FOX (4).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Ref.
1	6.338(1)	6.919(1)	9.277(1)	96.28(1)	104.91(1)	112.85(1)	352.12(9)	1	[268]
2	8.2149(1)	11.6635(2)	12.7420(1)	90	90	90	1220.9(1)	4	[284]
3	8.1524	11.8906	12.8211	90	90	90	1242.8	4	
4	8.1504	11.9067	12.8387	90	90	90	1245.9	4	

Im Anschluss wurde mit FOX eine Strukturlösung durch Vorgabe eines geeigneten Strukturmodells durchgeführt. Das aus der erhaltenen Struktur simulierte theoretische Pulverdiffraktogramm weist eine wesentlich bessere Übereinstimmung zu dem gemessenen auf (s. Abb. 4.25).

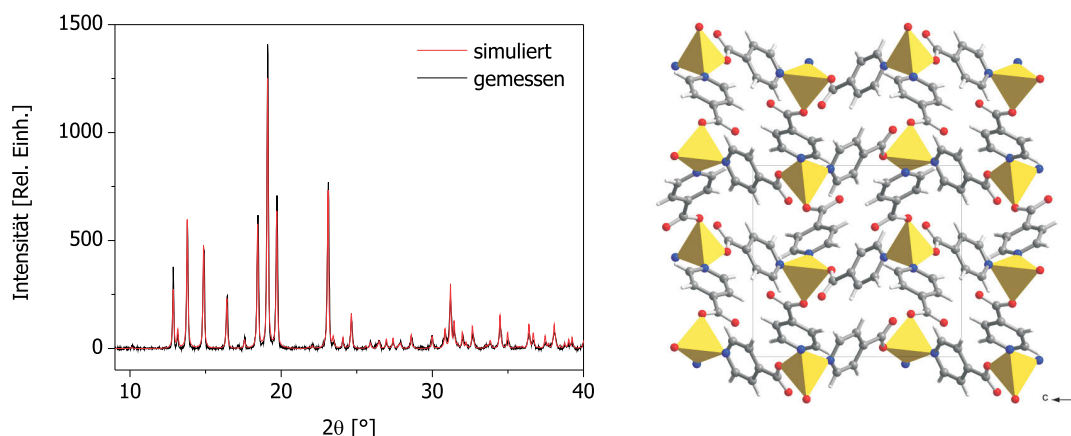


Abbildung 4.25: Links: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$ (schwarz) mit dem theoretischen Diffraktogramm (rot), simuliert auf Basis der Kristallstruktur, die durch die Strukturlösung erhalten wurde. Rechts: Darstellung eines der drei interpenetrierenden Netzwerke in der Elementarzelle von $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$ [284] mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse (ZnN_2O_2 -Tetramer: gelb, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).

Die mechanochemisch hergestellte Verbindung $[\text{Zn}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ist somit als Vorstufe der dreidimensionalen Gerüstverbindung $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$ zu betrachten. In der Literatur wird ein solvothermaler Zugang zu dieser Verbindung beschrieben [284]. Die Umsetzung von Zinkdiperchlorat-Hexahydrat und 4-Cyanopyridin benötigt 48 Stunden bei 130°C. Zudem ist eine aufwändige Präparation (Einfrieren, Vakuum) nötig und die Edukte sind wesentlich teurer als die hier eingesetzten. Die Mechanochemie bietet über den Grinding-Annealing-Ansatz somit auch für diese Verbindung eine alternative Synthesemethode, die zudem preiswerter, einfacher und schneller ist.

Niederdimensional verknüpfte Komplexverbindungen aus Metallionen und Liganden einer Sorte können außer durch direkte Verknüpfungen auch durch den Einbau eines zweiten Ligandentyps mechanochemisch zu höherdimensionalen Strukturen ausgebaut werden. Dies wird anhand der molekularen Verbindung Diaqua-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-kupfer(II) $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{PDC} = \text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4$) gezeigt. Sie lässt sich mechanochemisch (15 Min., 30 Hz) durch die 1:1-Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat (CuAc) und 2,6-Pyridindicarbonsäure (PDC) unter Zusatz von Wasser herstellen. Mittels XRD kann die quantitative Umsetzung nachgewiesen werden (s. Abb. 4.27 links). Die Reaktionsgleichung für diese Neutralisationsreaktion ist in Abbildung 4.26 formuliert. $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ besitzt ein fünffach koordiniertes Kupferion, das vom PDC-Liganden dreizählig chelatisiert wird. Zwei Wassermoleküle ergänzen die Koordinationssphäre zu einer quadratischen Pyramide (s. Abb. 4.27 rechts unten). Die Umsetzung sowie die Struktur werden in Kapitel 4.2.1 „Stöchiometrie der Edukte“ (s. S. 84f.) ausführlich beschrieben.

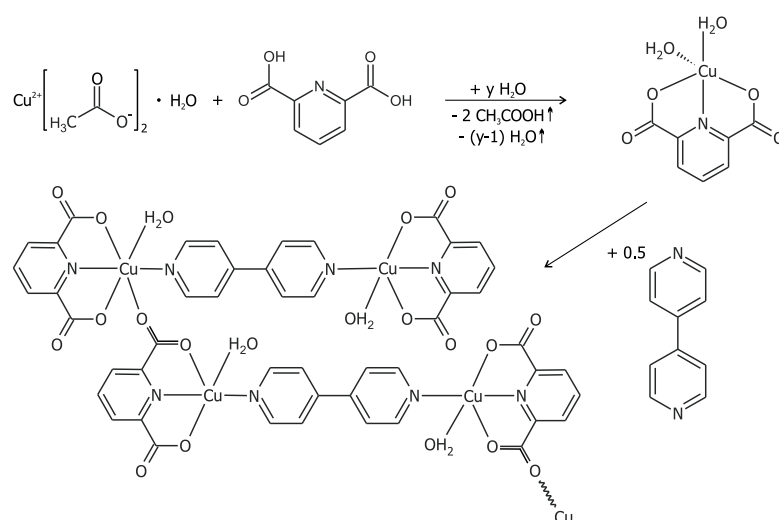


Abbildung 4.26: Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat mit 2,6-Pyridindicarbonsäure (H_2PDC) zu der Verbindung $[Cu(PDC)(H_2O)_2]$ und deren Vernetzung durch den zweiten Liganden 4,4'-Bipyridin.

Setzt man bei der mechanochemischen Herstellung zusätzlich als zweiten Liganden 4,4'-Bipyridin (bipy) ein (molares Verhältnis $CuAc : PDC : bipy = 2 : 2 : 1$), so verläuft die Reaktion nach 10 Minuten bei 30 Hz quantitativ. Ein Abgleich des gemessenen mit theoretischen Pulverdiffraktogrammen, die auf Basis entsprechender Strukturen aus der Einkristalldatenbank simuliert wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung mit der mixed-ligand Verbindung $\{[Cu_3(PDC)_3(bipy)_{1.5}(H_2O)_{2.25}] \cdot 2.5 H_2O\}_n$ auf.

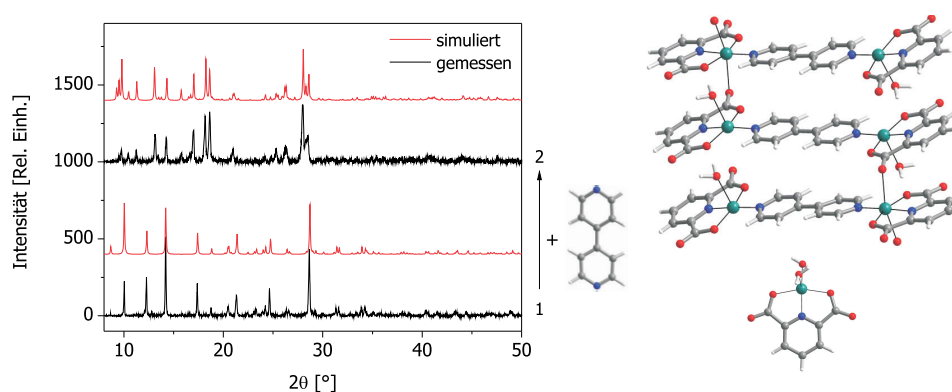


Abbildung 4.27: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen, bei der mechanochemischen Herstellung von (1) $[Cu(PDC)(H_2O)_2]$ und (2) $\{[Cu_3(PDC)_3(bipy)_{1.5}(H_2O)_{2.25}] \cdot 2.5 H_2O\}_n$ [285]. Rechts: Darstellung der Struktur von (1) [286] (unten) und des -motivs von (2) (oben) (Cu: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).

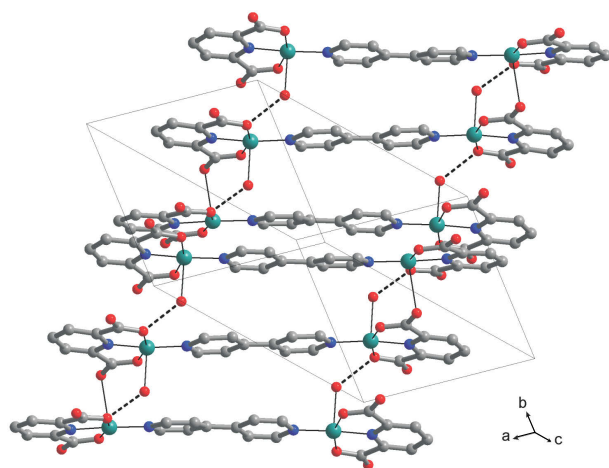


Abbildung 4.28: Darstellung einer Kette aus $[Cu_2(PDC)_2(bipy)]$ -Untereinheiten in der Zelle von $\{[Cu_3(PDC)_3(bipy)_{1.5}(H_2O)_{2.25}] \cdot 2.5 H_2O\}_n$ [285] (Cu: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: zur Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Einheiten sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Die fünffache, verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination des Kupferions bleibt auch nach Aufnahme eines zweiten Liganden erhalten. Der PDC-Ligand chelatisiert das Metallzentrum weiterhin dreizählig mittels des Pyridyl-Stickstoffatoms sowie den beiden monodentat bindenden Carboxylatgruppen. Die Basis zweier solcher Pyramiden wird durch die Stickstoffatome eines Bipyridyl-Liganden vervollständigt, so dass bipy-verbrückte $[Cu_2(PDC)_2(bipy)]$ -Untereinheiten entstehen (s. Abb. 4.27 rechts oben). Diese sind weiterhin untereinander entlang der $10\bar{1}$ -Richtung zu Ketten verbrückt [287]. Dabei treten zwei Arten von Wechselwirkungen auf, sowohl koordinative als auch Wasserstoffbrückenbindungen. Betrachtet man die kristallographisch unabhängige Einheit aus drei Kupferatomen, dann wird die Pyramiden-Spitze bei zwei von diesen durch ein koordinierendes Wassermolekül gebildet. Das dritte Kupferatom bindet hingegen an ein Carboxylat-Sauerstoffatom der benachbarten Untereinheit, so dass diese verbrückt werden. Zudem bilden die koordinierten Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierten Carboxylat-Sauerstoffatomen der benachbarten Untereinheit aus. Im Kristallgitter sind zusätzlich weitere, unkoordinierte Wassermoleküle eingelagert. Diese verbrücken die gebildeten Ketten zu zweidimensionalen Schichten parallel zur (212)-Ebene und diese weiter zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Aus der Kristallstruktur lässt sich eine für Solvensmoleküle zugängliche Porosität von 6 % berechnen [279, 280].

Sowohl $[Cu(PDC)(H_2O)_2]$ als auch $\{[Cu_3(PDC)_3(bipy)_{1.5}(H_2O)_{2.25}] \cdot 2.5 H_2O\}_n$ kristallisieren triklin. Die Gitterparameter sind in folgender Tabelle angegeben:

Tabelle 4.8: Gitterparameter der beiden Kupfer-Picolinate $[Cu(PDC)(H_2O)_2]$ (1) und $\{[Cu_3(PDC)_3(bipy)_{1.5}(H_2O)_{2.25}] \cdot 2.5 H_2O\}_n$ (2).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Ref.
1	4.732(2)	9.001(7)	10.365(3)	81.13(3)	85.74(8)	83.27(27)	432.5(9)	2	[286]
2	10.668(3)	10.656(3)	18.672(4)	86.03(3)	84.61(2)	63.60(2)	1891.9(9)	1	[285]

Die Ergebnisse belegen, dass die molekulare Verbindung $[Cu(PDC)(H_2O)_2]$ durch die Einführung eines weiteren Liganden mechanochemisch als Precursor zu der Verbindung $\{[Cu_3(PDC)_3(bipy)_{1.5}(H_2O)_{2.25}] \cdot 2.5 H_2O\}_n$ vernetzt werden kann. Dies war bislang nicht bekannt, und stellt somit eine neuartige alternative Synthesemethode für das MOF dar.

4.2 Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Produktbildung

Bei der mechanochemischen Synthesemethode nehmen verschiedene Reaktionsparameter Einfluss auf die gebildeten Produkte. Dabei kann unterteilt werden in diejenigen Parameter, die durch ihre Variation die Entstehung von unterschiedlichen Produkten bewirken oder solche, die hingegen die Eigenschaften einer gebildeten Verbindung beeinflussen (s. Kap. 4.3). In folgendem Kapitel werden zunächst einige Ergebnisse von mechanochemischen Synthesen vorgestellt, bei denen durch die Veränderung eines Syntheseparameters die Bildung verschiedener Produkte beobachtet wurde. Durch Kenntnis und Kontrolle dieser Bedingungen ist es möglich, im Sinne einer rationalen Synthese die gewünschten Verbindungen gezielt auf mechanochemischem Wege herzustellen.

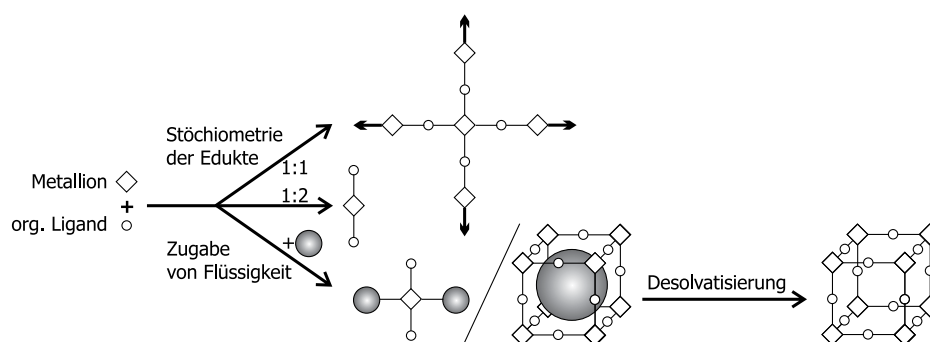


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung von Parametern, die bei der mechanochemischen Synthese einen Einfluss auf die Produktbildung ausüben.

Die mechanochemische Synthesemethode ermöglicht einen quantitativen Eduktumsatz, so dass das eingesetzte Verhältnis der einzelnen Reaktanden zueinander die chemische Zusammensetzung des Produktes vorgibt. Durch Variation der **Stöchiometrie der Edukte** lassen sich demnach aus den gleichen Edukten gezielt Produkte mit unterschiedlichen Zusammensetzungen erhalten. Es wird zudem gezeigt, dass durch diesen Ansatz zusätzlich die Dimensionalität der Produkte kontrolliert werden kann. Die **Zugabe von Flüssigkeit** beeinflusst ebenfalls die Produktbildung. Dieser Ansatz wird als liquid-assisted grinding (LAG) bezeichnet (s. Kap. refmechano-kategorie, S. 27f.). Dabei können einerseits Basen oder Säuren zugegeben werden, die den pH-Wert innerhalb des Reaktionsgefäßes und somit Protonierungs-/ Deprotonierungsreaktionen beeinflussen. Weiterhin lässt sich durch die Zugabe von Lösungsmitteln zu dem trockenen Reaktionsgemisch eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit erreichen. Zusätzlich kann dies zu einer Einlagerung der Solvensmoleküle in die Poren der MOFs oder zu deren Einbau in die Struktur führen, wodurch verschiedene Solvatomorphe einer Verbindung gebildet werden können. Im Gegenzug dazu kann ein postsynthetisches Tempern der mechanochemischen Produkte eine **Desolvatisierung** bedingen, wodurch ein frei zugängliches Porensystem in den MOFs erhalten wird. Zudem können thermische Übergänge zur Bildung neuer Phasen führen (s. Kap. 4.1.5, S. 74ff.). Abschließend wird untersucht, ob die **Vermahlungsart** einen Einfluss auf die Produktbildung ausübt. Dazu wird die mechanochemische Synthese in der Kugelmühle mit der manuellen Umsetzung mittels Mörser und Pistill verglichen.

4.2.1 Stöchiometrie der Edukte

Einer der Vorteile der mechanochemischen Synthesemethode ist eine meist quantitative Umsetzung der Edukte [288]. Durch Vorgabe der Stöchiometrie der Reaktanden wird dabei die Zusammensetzung des entstehenden Produkts beeinflusst. Liegen Mischphasen im Produkt vor, müssen andere Syntheseparameter verändert werden, um eine phasenreine Bildung zu ermöglichen. Im Folgenden werden zwei Beispiele vorgestellt, bei denen die Vorgabe des stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte zur gezielten und phasenreinen Bildung der entsprechenden Produkte führte.

Die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure (Dipicolinsäure) im Verhältnis von 1 : 1 in der Kugelmühle (15 Minuten, 30 Hz) führt unter Zugabe einer geringen Menge an Wasser zur Bildung von Diaqua-(pyridin-2,6-dicarboxylato)-Kupfer(II) $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{PDC} = \text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4$). Werden Frequenz und Reaktionszeit konstant gehalten, aber das stöchiometrische Verhältnis auf 1 : 2 ($\text{Cu} : \text{PDC}$) erhöht, wird das entsprechende 1:2-Produkt Bis(pyridin-2,6-dicarboxylato)-Kupfer(II)-Monohydrat $[\text{Cu}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{PDC} = \text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4$) gebildet. Die entsprechenden Gleichungen für die beiden Neutralisationsreaktionen sind in Abb. 4.30 dargestellt.

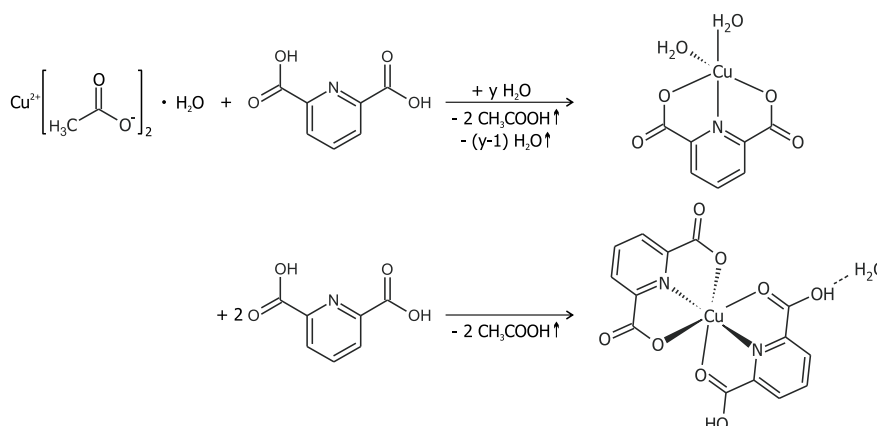


Abbildung 4.30: Reaktionsgleichungen für die mechanochemischen Umsetzungen von Kupferacetat-Monohydrat mit Picolinsäure, die in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie der Edukte zu der Bildung des 1:1-Produkts $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (obere Gleichung) bzw. der 1:2-Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PDC})(\text{PDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ führen (untere Gleichung).

Aus Betrachtung der Reaktionsgleichung der 1:1-Umsetzung folgt, dass die Zugabe eines Äquivalents Wasser zur Bildung von $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ benötigt wird und die Reaktion als LAG durchgeführt werden musste. Das Wasser wurde in einem leichten Überschuss zugegeben, welcher während der Reaktion zusammen mit der gebildeten Essigsäure gasförmig entweicht. Für das 1:2-Produkt $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PDC})(\text{PDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist aus Betrachtung der Reaktionsgleichung ersichtlich, dass die Stöchiometrie zwischen Edukt- und Produktseite ausgeglichen ist. Bestätigend erfolgt die Produktbildung durch eine Trockenvermahlung der Edukte ohne einen Zusatz von Solvens zu benötigen. Die Diffusion im Feststoffgemisch ist ausreichend hoch, um den Protonentransfer zwischen Ligand und Acetation zu gewährleisten. Bei der Umsetzung entweicht die als Nebenprodukt gebildete Essigsäure gasförmig aus dem Reaktionsgemisch.

Über XRD kann durch den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der Proben mit denen aus den entsprechenden Kristallstrukturen simulierten Diffraktogrammen die phasenreine Bildung der Verbindungen nachgewiesen werden (s. Abb. 4.31). Die Unterschiede in den Reflexintensitäten bei der 1:2-Verbindung (z.B. bei 9.8 und $10.2^\circ 2\theta$) deuten auf das Vorliegen von Textureffekten in der Probe hin.

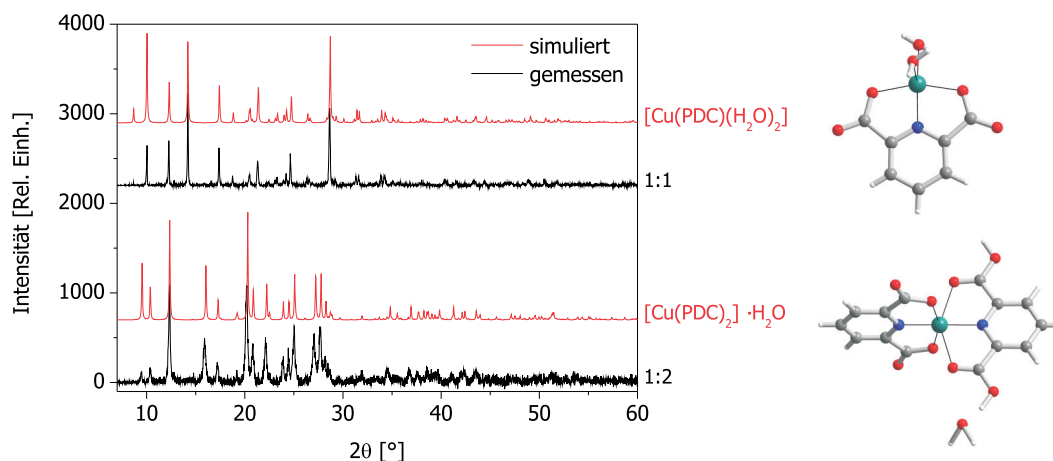


Abbildung 4.31: Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Kupferacetat mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure (PDC) in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis. Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der Kristallstrukturen. Rechts: Vergleich der Strukturen von $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [286] und $[\text{Cu}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [289] (Cu: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).

Im 1:1-Produkt $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ist das Kupferion fünffach koordiniert (s. Abb. 4.31 rechts oben). Der Ligand führt zu einer dreizähligen Chelatisierung des Metallzentrums und bindet sowohl über das Stickstoffatom als auch über beide monodentaten Carboxylatgruppen. Die Koordinationssphäre wird durch zwei Wassermoleküle zu einer quadratisch-pyramidalen Geometrie ergänzt. Die Basis der Pyramide besteht aus dem tridentaten Dipicolinatliganden und einem der Wassermoleküle und ist leicht verzerrt. In der apikalen Position koordiniert das zweite Wassermolekül. Zwischen den Wassermolekülen und den freien Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Diese verlaufen sowohl intramolekular als auch zwischen benachbarten Molekülen, so dass die einzelnen molekularen Einheiten miteinander verbunden sind (s. Abb. 4.32 links). Durch zusätzliche Stapelwechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen kommt es zur Ausbildung einer Schichtstruktur.

In $[\text{Cu}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist das Kupferion sechsfach koordiniert von den beiden dreizähligen Liganden, die verschiedene Protonierungsgrade aufweisen (s. Abb. 4.31 rechts unten). Während ein Ligand elektrisch neutral als Pyridin-2,6-dicarbonsäure vorliegt, ist der andere zweifach deprotoniert und fungiert somit als Dianion. Die Struktur ist daher treffender als $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PDC})(\text{PDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschreibbar. Die beiden Liganden stehen nahezu senkrecht aufeinander, so dass um das Metallzentrum ein Oktaeder ausgebildet wird. Da die Bindungen vom Kupferion zum dianionischen Liganden aufgrund größerer elektrostatischer Anziehungskräfte stärker und somit kürzer als zum neutralen Liganden sind, ist der Koordinationspolyeder verzerrt.

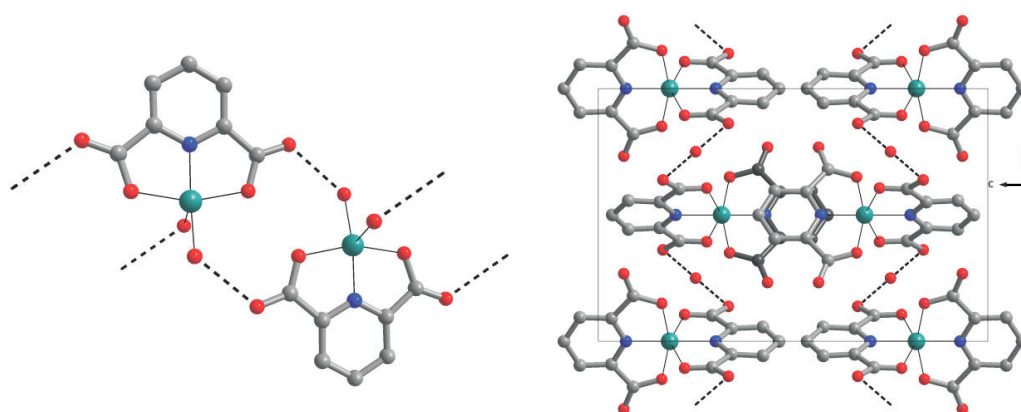


Abbildung 4.32: Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) in $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [286] (links) und $[\text{Cu}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [289] (rechts) (Cu: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

In der äquatorialen Ebene des Oktaeders von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PDC})(\text{PDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ koordinieren die beiden Pyridyl-Stickstoffatome sowie die zweifach negativ geladenen Sauerstoffatome des deprotonierten Liganden. In den axialen Positionen sind die Sauerstoffatome des protonierten Liganden gebunden. Das Wassermolekül ist nicht an das Metallzentrum koordiniert, bildet jedoch starke $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierten Carboxylatgruppen aus. Zwischen den dianionischen Liganden treten zudem Stapel-Wechselwirkungen auf. Die Moleküle sind dadurch zu Ketten verknüpft, die entlang der c-Achse verlaufen (s. Abb. 4.32 rechts).

$[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristallisiert triklin in $P\bar{1}$ und $[\text{Cu}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ orthorhombisch in $Pnna$. Die Gitterparameter sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 4.9: Gitterparameter von $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) und $[\text{Cu}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	Z	Ref.
1	4.732(2)	9.001(7)	10.365(3)	81.13(3)	85.74(8)	83.27(27)	432.5(9)	2	[286]
2	7.890(1)	11.038(2)	17.030(3)	90	90	90	1483.2(7)	4	[289]

Mittels der mechanochemischen Umsetzung von Kupferacetat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure konnten beide Produkte erstmalig in einer Festphasenreaktion hergestellt werden. Für die bislang bekannten Synthesen in Lösung werden unter anderem lange Reaktionszeiten und aufwendige Aufreinigungsschritte beschrieben [289, 290]. Die Anwendung der mechanochemischen Synthesemethode führt hingegen in wenigen Minuten zur Bildung der Produkte und ermöglicht zudem eine quantitative Umsetzung. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Vorgabe einer bestimmten Edukt-Stöchiometrie bei dieser Umsetzung zur gezielten Bildung des entsprechenden Produktes führt. Da diese beiden Verbindungen als monomolekulare Komplexverbindungen vorliegen, wird mit folgendem Beispiel eine mechanochemische Reaktion vorgestellt, bei der durch Variation des Eduktverhältnisses die Bildung von Produkten verschiedener Dimensionalität erreicht werden konnte.

Die mechanochemische Umsetzung von Cobaltacetat und Malonsäure im molaren Verhältnis von 1 : 2 für 25 Minuten bei 30 Hz führt zur Bildung von Bis(hydrogenmalonato)-diaqua-cobalt(II) $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{MS} = \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$). Die Struktur liegt als monomolekulare Komplexverbindung (0d) vor. Mittels XRD kann über den Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit der Simulation aus der Kristallstruktur die quantitative und phasenreine Reaktion nachgewiesen werden (s. Abb. 4.34 links unten). Wird diese Reaktion nach 10 Minuten unterbrochen und das Produkt mittels XRD untersucht, ist festzustellen, dass diese Verbindung zunächst in einem Gemisch mit der 1:1-Verbindung Bis(malonato)-tetraaqua-dicobalt(II) $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{MS} = \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$) vorliegt. Daraus lässt sich folgern, dass die Bildung des 1:1-Produkts zunächst bevorzugt verläuft. Als eine Art Zwischenstufe reagiert diese dann weiter mit dem verbleibenden Überschuss des freien Liganden Malonsäure und bildet das 1:2-Produkt. Erfolgt die Umsetzung unter Konstanthaltung der anderen Syntheseparameter im molaren Verhältnis von 1 : 1, so entsteht letztere Verbindung röntgenographisch rein (s. Abb. 4.34 links oben). Die Struktur von $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ besteht aus zweidimensionalen Schichten und ist in Kap. 4.1.3 "Schichtstrukturen (2d)" (s. S. 66f.) detailliert beschrieben.

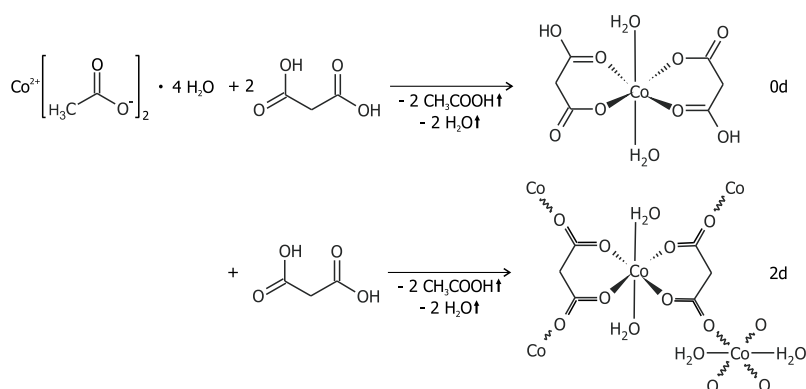


Abbildung 4.33: Reaktionsgleichungen für die mechanochemischen Umsetzungen von Cobaltacetat-Tetrahydrat mit Malonsäure, die in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie der Edukte zum 1:1-Produkt $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ mit zweidimensionaler Schichtstruktur bzw. zur monomolekularen 1:2-Komplexverbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{-MS})(\text{H}_2\text{O})_2]$ führen.

Die Reaktionsgleichungen für die 1:1- und 1:2-Umsetzungen sind in Abb. 4.33 formuliert. Beide Neutralisationsreaktionen verlaufen als Trockenvermahlung der Edukte. Durch den hohen Hydratanteil des eingesetzten Metallsalzes wird eine ausreichend hohe Feuchtigkeit und somit Diffusion im Feststoffgemisch erreicht, um den Protonentransfer zwischen den Edukten zu gewährleisten. Überschüssiges Wasser und die als Nebenprodukt gebildete Essigsäure verdampfen bei der mechanochemischen Umsetzung.

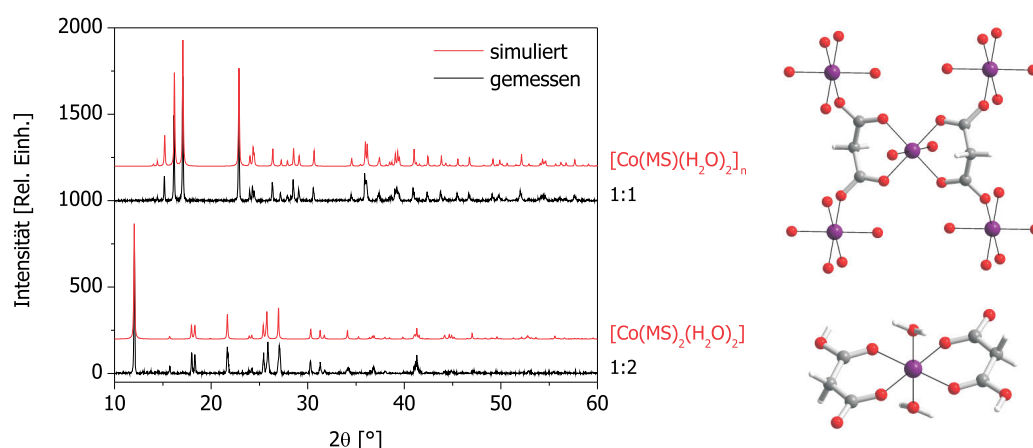


Abbildung 4.34: Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Cobaltacetat mit Malonsäure (MS) in Abhängigkeit von deren molarem Verhältnis. Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen. Rechts: Vergleich der Strukturen von $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [228] (oben) und $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [291] (unten). Die Metallkationen sind lila, Sauerstoffatome rot, Kohlenstoffatome grau und Wasserstoffatome weiß dargestellt.

In $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ liegt das Cobaltion sechsfach koordiniert vor (s. Abb. 4.34 rechts unten). Der entstehende Koordinationspolyeder ist ein leicht verzerrter CoO_6 -Oktaeder. Die äquatoriale Ebene wird von den Sauerstoffatomen der beiden bidentaten Malonatliganden

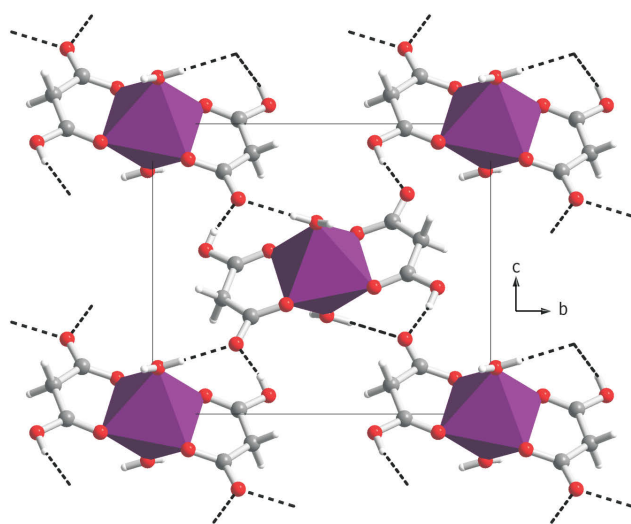


Abbildung 4.35: Darstellung des supramolekularen Netzwerkes in der Elementarzelle von $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [291] mit Blickrichtung entlang der a -Achse (CoO_6 -Oktaeder: lila, O: rot, C: grau, H: weiß). Die intermolekularen Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien dargestellt.

gebildet. Sie koordinieren chelatierend mit jeweils einem der Sauerstoffatome der beiden Carboxylatgruppen. In den axialen Positionen befinden sich die beiden Wassermoleküle. Die Verzerrung des Oktaeders wird verursacht durch unterschiedliche Co-O-Bindungslängen innerhalb eines Malonatliganden. Diese sind bedingt durch unterschiedlich starke elektrostatische Anziehungskräfte aufgrund des unterschiedlichen Protonierungsgrades der beiden Carboxylatgruppen. Die Struktur besteht aus isolierten Komplexen. Diese werden durch intermolekulare O-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen supramolekularen Gerüst vernetzt (siehe Abb. 4.35).

Die monomolekulare Komplexverbindung $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterparameter der Elementarzelle sind in folgender Tabelle mit der Schichtstruktur $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (monoklin, $C2/m$) verglichen.

Tabelle 4.10: Gitterparameter von $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) und $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2).

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Z	Ref.
1	12.646(3)	7.4040(10)	7.2970(10)	120.18(3)	590.61(2)	4	[228]
2	4.9331(16)	11.276(4)	9.682(3)	90.018(1)	583.6(3)	2	[291]

Es wurde gezeigt, dass die Vorgabe der Eduktstöchiometrie bei der mechanochemischen Synthese zur gezielten Bildung von bestimmten Verbindungen genutzt werden kann. Dies führt neben unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen ebenfalls zu dem Aufbau von Strukturen unterschiedlicher Dimensionalität. Die mechanochemische Synthese stellt sowohl für das 1:1-Produkt $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ als auch für die 1:2-Verbindung $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ eine neuartige Herstellungsmethode dar. Die bislang bekannten Synthesen in Lösung verlaufen oft zeitintensiv und mit geringer Effizienz. So wird beispielsweise das 1:2-Produkt $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ in der Publikation [291] nach einer Woche mit 40 % Ausbeute erhalten. Die mechanochemische Methode hingegen ermöglicht eine Synthese in wenigen Minuten und führt zu einem quantitativen Eduktumsatz.

4.2.2 Zugabe von Flüssigkeit (LAG)

Die Produktbildung bei der mechanochemischen Synthese kann ebenfalls über den liquid-assisted grinding (LAG)-Ansatz, d.h. durch die Zugabe eines Solvens zum Reaktionsgemisch, beeinflusst werden. Dies wird im Folgenden exemplarisch anhand der Umsetzung von Kupferacetat (CuAc) und Isonicotinsäure (INS) im molaren Verhältnis von 1 : 2 belegt. Wird die Reaktion bei 30 Hz und 15 Minuten unter Zugabe einer geringen Menge (ca. 0.5 ml) 1M Natronlauge (NaOH) durchgeführt (CuAc : INS : NaOH = 1 : 2 : 0.3), so entsteht die Verbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Über XRD kann die phasenreine Bildung nachgewiesen werden (s. Abb. 4.36 links unten). Die Verbindung liegt als monomolekulare Komplexverbindung vor und ihre Struktur ist im entsprechenden Kapitel 4.1.1 (s. S. 59f.) detailliert beschrieben. Führt man die mechanochemische Umsetzung unter den gleichen Bedingungen mit dem Einsatz eines pH-neutralen Lösungsmittels wie z.B. Wasser durch, wird das gleiche Produkt wie bei der Umsetzung mit NaOH erhalten.

Wird die mechanochemische Darstellung unter den gleichen Reaktionsbedingungen als Trockenvermahlung ohne Zugabe von Flüssigkeit wiederholt, ist die Bildung einer bislang unbekannten Phase zu beobachten. Diese entsteht ebenfalls, wenn dem Reaktionsgemisch stattdessen eine geringe Menge (ca. 0.5 ml) konzentrierter Essigsäure zugesetzt wird (CuAc : INS : CH_3COOH = 1 : 2 : 0.3). Durch Tempern läßt sich diese in die solvensfreie Verbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ überführen (s. Abb. 4.36 links oben). Diese besitzt eine dreidimensional-verknüpfte Netzwerkstruktur und wird ebenfalls durch Tempern der monomolekularen Komplexverbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ erhalten. Der zweistufige Zugang über den mechanochemischen Grinding-Annealing-Ansatz ist zusammen mit Details zur Struktur in Kap. 4.1.5 „Vernetzung von Precursoren zu MOFs“ beschrieben (s. S. 74ff.).

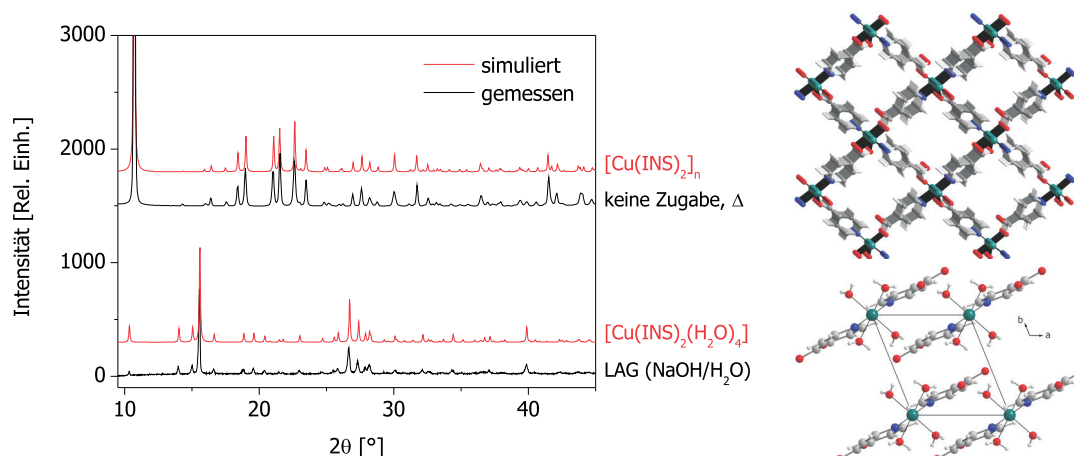


Abbildung 4.36: Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Kupferacetat mit Isonicotinsäure in Abhängigkeit von der Zugabe von Flüssigkeit. Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der Kristallstrukturen. Rechts: Vergleich der Strukturen von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ [267] (unten) und $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ [49] (oben) (Cu: grün, N: blau, O: rot, C: grau, H: weiß).

Für die zwei beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten des mechanochemischen Grinding-Annealing-Prozesses zur Bildung von desolvatisiertem $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ lässt sich zusammenfassend das in Abb. 4.37 dargestellte Reaktionsschema formulieren.

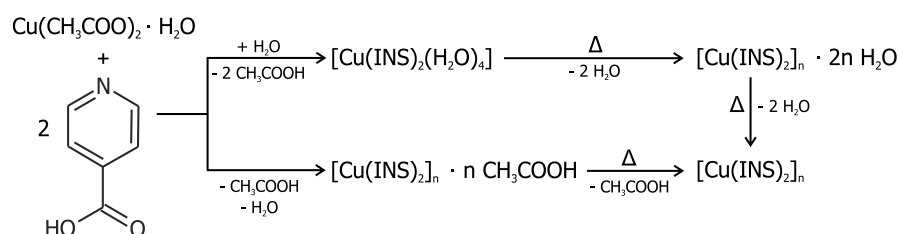


Abbildung 4.37: Schema der zwei möglichen mechanochemischen Reaktionswege zur Bildung von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ über den Grinding-Annealing-Ansatz.

Das verwendete Kupferacetat lag als Monohydrat vor. Somit folgt aus der Betrachtung der obigen Reaktionsgleichung, dass zur Bildung von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ die Zugabe von Wasser bei der Umsetzung erforderlich ist. Bestätigend führte die reine Trockenvermahlung der Edukte zur Bildung eines anderen Produkts. Diese wird ebenfalls erhalten, wenn beim LAG-Ansatz die Zugabe von Essigsäure erfolgt, die mechanochemische Reaktion demnach unter leicht sauren Bedingungen verläuft. Deshalb wird vermutet, dass die gebildete Phase ein Essigsäure-Solvat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x \text{CH}_3\text{COOH}$ der dreidimensional-verknüpfte Netzwerkverbindung darstellt (s. Kap. 5 „Solvate von Kupferisonicotinat“). Da die Phase weder in der Pulver- noch in der Einkristalldatenbank verzeichnet ist, ist der genaue Solvatisierungsgrad nicht bekannt. TA/MS-Untersuchungen (s. S. 131) und Elementaranalyse (s. S. 125) belegen, dass die bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildete Essigsäure nicht vollständig entweicht, sondern ein Teil in den Poren der Netzwerkverbindung verbleibt. Weiterhin führen die Ergebnisse beider Methoden zu der quantitativen Erkenntnis, dass pro Formeleinheit des MOFs ein Äquivalent Essigsäure in das Porensystem eingelagert wird. Die Summenformel beträgt somit $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$ und das Verhältnis von gasförmig entweichender zu eingelagerter HAC berechnet sich bei der Trockenvermahlung zu 1 : 1. Durch die Vorkenntnisse der Summenformel konnte die Struktur des Solvats durch ein ab-initio-Verfahren mittels der Software FOX [230] aus dem gemessenen Pulverdiffraktogramm gelöst werden. Durch Tempern lässt sich die Essigsäure aus dem Porensystem des MOFs entfernen und die solvensfreie Verbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ erhalten. Die aus der Kristallstruktur berechnete [279, 280], zugängliche Porosität der Verbindung beträgt 23 % und konnte durch Gasadsorptionsmessungen belegt werden. Die Desolvatisierung erfolgt unter milden Bedingungen, woraus geschlussfolgert wird, dass die Gastmoleküle nur durch relativ schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wirtsgitter wechselwirken. Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen konnte anhand der Strukturlösung belegt werden (s. S. 126f.).

4.2.3 Desolvatisierung

Die mechanochemische Umsetzung von Cadmiumacetat-Dihydrat und Malonsäure im molaren Verhältnis von 1 : 1 in der Kugelmühle (15 Min., 30 Hz) führt zur Bildung der dreidimensional-verknüpften und porösen Verbindung Monoaqua(malonato)-cadmium(II)-Monohydrat. Die Gleichung der Neutralisationsreaktion ist in Abb. 4.38 dargestellt. Das gebildete Nebenprodukt Essigsäure entweicht aus dem Reaktionsgemisch.

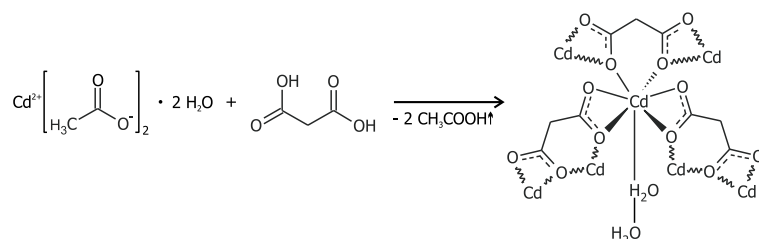


Abbildung 4.38: Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Cadmiumacetat-Dihydrat mit Malonsäure zu $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Im gemessenen Diffraktogramm der frisch synthetisierten Probe ist durch den Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen aus entsprechenden Kristallstrukturen das Vorliegen eines Zweiphasengemisches zu erkennen (s. Abb. 4.39 links). Es besteht aus der desolvatisierten Form $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) und der hydratisierten Phase $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (2) ($\text{MS} = \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$). Beide Strukturen sind aus dem gleichen Motiv aufgebaut. Das zusätzliche Wassermolekül in 2 bewirkt jedoch eine starke Vergrößerung des Gitterparameters c um 1.5 \AA (ca. 14 %) (s. Abb. 4.41 rechts), wodurch deutliche Unterschiede in den Diffraktogrammen der beiden Phasen entstehen. Die Struktur ist ein dreidimensional-verknüpftes Netzwerk, das von Porenkanälen durchzogen wird.

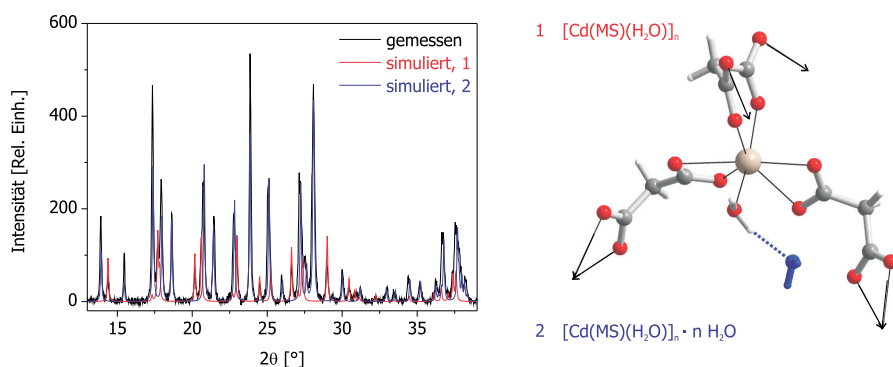


Abbildung 4.39: Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Cadmiumacetat mit Malonsäure (MS) in Abhängigkeit von deren Solvatisierungsgrad. Links: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot und blau), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen. Rechts: Darstellung des Strukturmotivs in $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) (Cd: braun, O: rot, C: grau, H: weiß). Das zusätzliche Wassermolekül in $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (2) [292] ist in blau, dessen Wasserstoffbrückenbindung zu dem koordinierten Wassermolekül als gestrichelte Linie dargestellt.

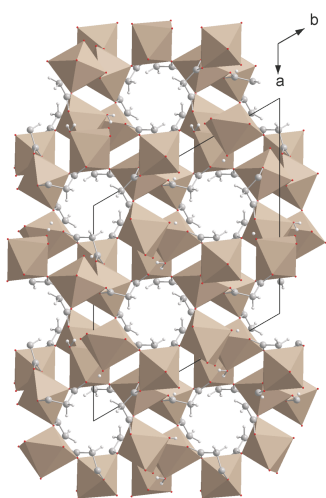
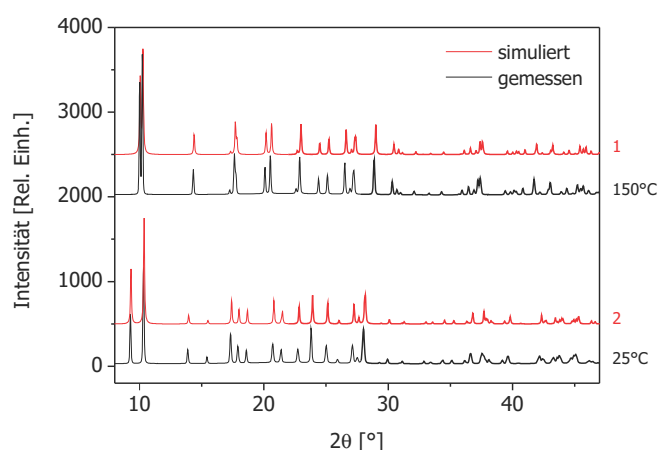


Abbildung 4.40: Darstellung der Poren in $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (CdO_7 -Polyeder braun, O: rot, C: grau, H: weiß).

Das Cadmiumion ist siebenfach koordiniert. Je zwei Malonatliganden binden bis-bidentat chelatisierend und verbrücken benachbarte Cadmiumionen (s. Abb. 4.39 rechts). Ein drittes Malonation ist über je ein Sauerstoffatom beider Carboxylatgruppen gebunden und bildet somit das dreidimensionale Netzwerk aus. Die Koordinationssphäre des Metallzentrums wird durch ein Wassermolekül ergänzt, so dass eine verzerrte pentagonale Bipyramide entsteht. Das polymere Gitter wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierenden Wassermolekülen verstärkt. Im Hydrat werden diese zusätzlich zu dem unkoordinierten Wassermolekül ausgebildet (s. Abb. 4.39 rechts). Die Porenkanäle erstrecken sich entlang der c-Achse und besitzen einen Durchmesser von ca. 5 Å. Die Methylengruppen der Liganden ragen in die Kanäle hinein, so dass diese einen hydrophoben Charakter erhalten (s. Abb. 4.40). Die aus den Kristallstrukturen berechneten Porositäten [279, 280] der Verbindungen sind 5.5 % für das Monohydrat und 6.9 % für die desolvatisierte Phase. Es zeigt sich, dass durch die Lagerung der Probe an Luft eine vollständige Hydratisierung der Verbindung eintritt. Das gemessene Diffraktogramm zeigt das phasenreine Vorliegen von $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (2, s. Abb. 4.41 links unten). Die Verbindung wurde am Bessy in einer rotierenden beheizten Kapillare mittels Synchrotron-XRD thermisch untersucht. Es zeigt sich, dass der Anteil der hydratisierten Form 2 ab 120°C abnimmt und die dehydratisierte Form 1 $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n$ bei 150°C phasenrein vorliegt (s. Abb. 4.41 links oben). Beide Strukturen kristallisieren trigonal in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ und ihre Gitterparameter sind in Abb. 4.41 rechts miteinander verglichen.



	1	2
a = b [Å]	17.216(9)	17.063(4)
c [Å]	10.894(4)	12.392(3)
$\alpha = \beta$ [°]	90	90
γ [°]	120	120
V [Å ³]	2796.3	3124.5(13)
Z	18	18
Ref.	[275]	[292]

Abbildung 4.41: Entstehung unterschiedlich hydratisierter Phasen bei Cadmiummalonat $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) bei Raumtemperatur und bei 150°C mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen. Rechts: Vergleich der Gitterparameter von $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) und $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (2).

4.2.4 Vermahlungsart: Mühle, Mörser & Pistill

Die mechanochemische Synthese kann nicht nur automatisiert unter Verwendung einer Kugelmühle durchgeführt werden, sondern ebenso manuell mit Mörser und Pistill. Um den Einfluss der Vermahlungsart auf die Produktbildung zu untersuchen, wird in Folgendem exemplarisch eine Reaktion vorgestellt, die auf beide Arten durchgeführt wurde. Cobaltchlorid-Tetrahydrat und 4,4'-Bipyridin (bipy = $C_{10}H_8N_2$) wurden im Verhältnis von 1 : 1 ohne Flüssigkeitszugabe miteinander umgesetzt. In der Kugelmühle fand die Reaktion für fünf Minuten bei 30 Hz statt. Im Mörser wurden die Edukte für ebenfalls fünf Minuten per Hand miteinander vermahlen. Eine allgemeine Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Metallchlorid-Hydraten mit bipy ist in Abbildung 4.42 formuliert.

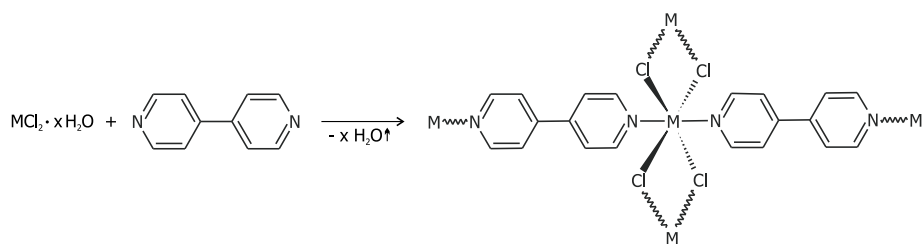


Abbildung 4.42: Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Metallchlorid-Hydraten mit 4,4'-Bipyridin zu $[M(bipy)(Cl)_2]_n$.

Mittels XRD-Untersuchungen zeigte sich, dass beide Synthesen zur Bildung des gleichen Produkts führen (s. Abb. 4.43 links). Demnach besteht kein Einfluss der Vermahlungsart auf die Produktbildung dieser Reaktion, obwohl der Energieeintrag bei Verwendung der Kugelmühle als wesentlich höher einzuschätzen ist. Über den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit dem aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm kann die phasenreine Bildung von $[Co(bipy)(Cl)_2]_n$ nachgewiesen werden.

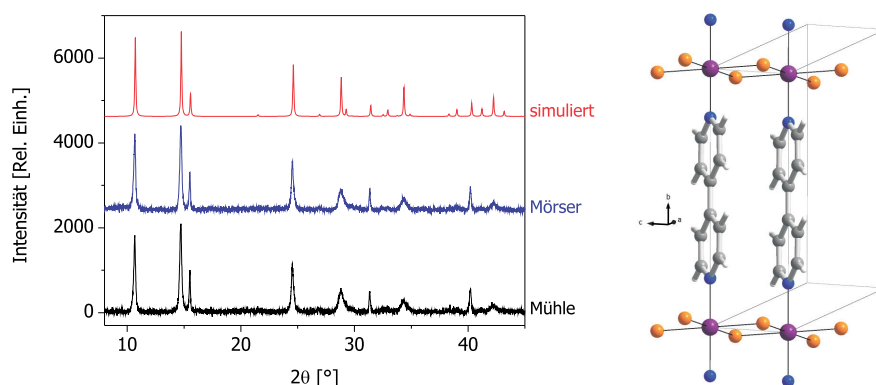


Abbildung 4.43: Entstehung des gleichen Produkts $[Co(bipy)(Cl)_2]_n$ bei der mechanochemischen Synthese in einer Kugelmühle bzw. in einem Mörser. Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz, blau) mit dem theoretischen Diffraktogramm (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstruktur. Rechts: Darstellung einer der Schichten in der Elementarzelle von $[Co(bipy)(Cl)_2]_n$ [293] (Co: lila, Cl: orange, N: blau, C: grau, H: weiß).

Die gemessenen Diffraktogramme der verschiedenen vermahlenden Proben sind nahezu identisch und weisen beide breitere Reflexe auf als das theoretische Diffraktogramm. Dies ist bedingt durch eine geringe Kristallitgröße und zeigt, dass die Kugelmühle keine stärkere Zerkleinerung bewirkt als das schonendere manuelle Vermahlen.

Die Struktur von $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ ist aus zweidimensionalen Schichten aufgebaut. Diese erstrecken sich entlang der bc-Ebene und bestehen aus $\text{MCl}_4(\text{bipy})_2$ -Einheiten (s. Abb. 4.43 rechts). Die Metallzentren besitzen eine verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre und werden von je vier Chlorid- und zwei bipy-Liganden umgeben. Die Chloridionen verbrücken die Metallzentren entlang der c-Achse zu MCl_2 -Ketten, die von den Bipyridinlinkern entlang der b-Achse zu Schichten verbunden sind. Dabei liegen die bipy-Liganden parallel zueinander, so dass ihre aromatischen Systeme π - π -Wechselwirkungen untereinander ausbilden. Die Verbindung erreicht dadurch eine hohe thermische Stabilität ($>400^\circ\text{C}$), zudem sind durch den relativ kurzen M-M-Abstand über die Cl_2 -Brücken starke ferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der Ketten möglich [293]. Die Wechselwirkungen zwischen den Ketten sind antiferromagnetisch. Durch eine Stapelung der Schichten entlang der a-Achse im Abstand von $(\frac{a}{2})$ entsteht eine dreidimensionale supramolekulare Struktur (s. Abb. 4.44 rechts).

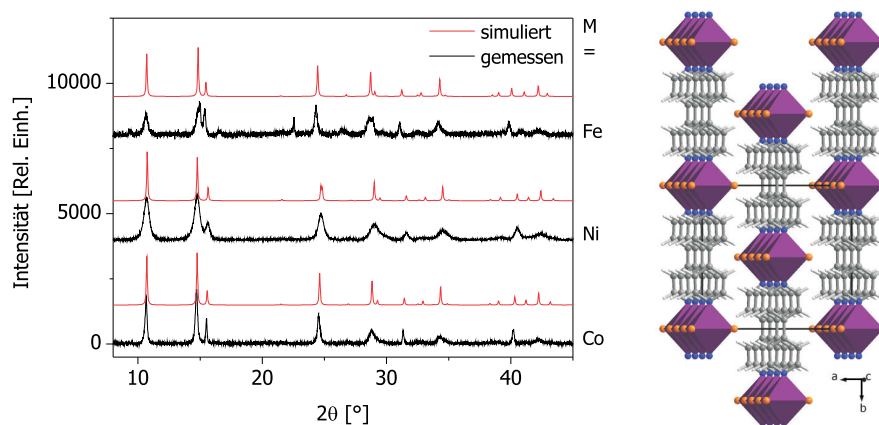


Abbildung 4.44: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) von $[\text{M}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis entsprechender Kristallstrukturen. Rechts: Darstellung der gestapelten Schichten entlang der a-Achse in $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ [293] (CoCl_4N_2 -Oktaeder: lila, Cl: orange, N: blau, C: grau, H: weiß).

Durch den Einsatz weiterer Metallchloride ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) konnten zur Co-Probe isostrukturelle Verbindungen vom Typ $[\text{M}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ unter den gleichen Bedingungen in der Kugelmühle hergestellt werden (s. Abb. 4.44 links). Die gemessenen Diffraktogramme stimmen bezüglich der Reflexlagen mit denen der theoretischen Diffraktogramme überein, die auf Basis der entsprechenden Verbindungen aus der Einkristalldatenbank simuliert wurden. Analog zu $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ zeigen die Verbindungen mit Eisen und Nickel eine Reflexverbreiterung. Diese ist bei $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ am stärksten ausgeprägt und wird durch eine geringere Kristallitgröße verursacht. Die aus den gemessenen Diffraktogrammen über die Scherrer-Gleichung [227] berechneten Kristallitgrößen sowie die Gitterparameter der isostrukturellen Verbindungen (orthorhombisch, $Cmmm$), sind in Tab. 4.11 aufgeführt.

Tabelle 4.11: Berechnung der Kristallitgrößen aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen sowie Angabe der Gitterparameter der verschiedenen $[M(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$.

M =	Reflex- lage $2\theta[^\circ]$	Reflex- breite FWHM	Kris- tallit- größe [nm]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Z	Ref.
Fe	10.625	0.303	26.0	11.929(2)	11.447(2)	3.638(1)	496.77(18)	2	[293]
Ni	10.701	0.493	16.0	11.9822(9)	11.3196(6)	3.5830(3)	485.98(6)	2	[294]
Co	10.659	0.187	42.2	11.993(2)	11.374(2)	3.611(1)	492.57(18)	2	[293]

Erneut zeigt sich anhand der isostrukturellen Verbindungen $[M(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ die Eignung der mechanochemischen Methode als alternativer Syntheseform, die sich hierbei vor allem durch eine stark verkürzte Reaktionszeit auszeichnet. In der Literatur wird z.B. für M = Co und Fe eine hydrothermale Synthese beschrieben [293], die bei 170°C 7 Tage für die Umsetzung benötigt. Die mechanochemische Reaktion verläuft hingegen bereits in fünf Minuten quantitativ. Für $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ ist der mechanochemische Zugang aus dem Chlorid und bipy nur durch das manuelle Vermahlen mit Mörser und Pistill bekannt [202]. Die eigenen Untersuchungen zeigen, dass das gleiche Produkt auch durch die einfachere Durchführung mithilfe einer Kugelmühle erhältlich ist. Das Fe-Produkt konnte bislang mechanochemisch nur durch manuelles Mörsen mittels LAG-Ansatz unter Zugabe von Wasser hergestellt werden, wodurch ein anschließender Tempersschritt nötig wird [202]. Durch den Einsatz der Kugelmühle konnte gezeigt werden, dass sich die Verbindung auch direkt durch eine reine Trockenvermahlung der Edukte herstellen lässt. Für $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ war der mechanochemische Syntheseweg bislang gänzlich unbekannt. Somit wurde für diese Verbindung eine neue alternative Darstellungsmethode aufgezeigt.

4.3 Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Eigenschaften eines Systems: HKUST-1

Im vorangegangenen Kapitel 4.2 wurden diejenigen Parameter der mechanochemischen Synthese aufgezeigt, die einen Einfluss auf die Produktbildung ausüben. Anhand der vorgestellten Ergebnisse wurde belegt, dass durch die Kontrolle dieser Parameter die gezielte Synthese bestimmter Verbindungen erreicht wurde.

Im Folgenden werden am Beispiel einer ausgewählten Modellreaktion diejenigen Syntheseparameter untersucht, die die Eigenschaften des Produkts beeinflussen. Anhand der mechanochemischen Synthese des Kupfertrimesats HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{BTC} = \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) wird systematisch betrachtet, welchen Einfluss sowohl die **Mahlfrequenz** der Kugelmühle, die **Reaktionszeit** als auch die Wahl des **Gegenions im anorganischen Edukt** auf die Eigenschaften des gebildeten Produkts bewirken. Auf diese Weise konnte die mechanochemische Synthese dieser Verbindung hinsichtlich bestimmter Eigenschaften des Produkts optimiert werden. Als Ergebnis der Optimierung und einer **postsynthetischen Aktivierung** wird ein Material erhalten, das eine vergrößerte spezifische Oberfläche aufweist. Weiterhin werden die Eigenschaften des mechanochemischen Produktes mit denen von Proben der gleichen Verbindung verglichen, die durch anderweitige **Synthesemethoden** hergestellt wurden. Dazu wurde auch eine **Templat-basierte Synthese** mithilfe von Heteropolysäuren mit Keggin-Struktur untersucht, als deren Ergebnis eine Interkalationsverbindung erhalten wird. Abschließend wird in Kap. 4.4 untersucht, ob sich die für HKUST-1 aufgefundenen optimierten Synthese- und Aktivierungsparameter unverändert auf andere MOFs übertragen lassen. Die Ergebnisse werden anhand der Herstellung der Verbindung MOF-14 $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{BTB} = 4,4',4''\text{-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoat}$, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6$) mit verbesserten Adsorptionseigenschaften vorgestellt.

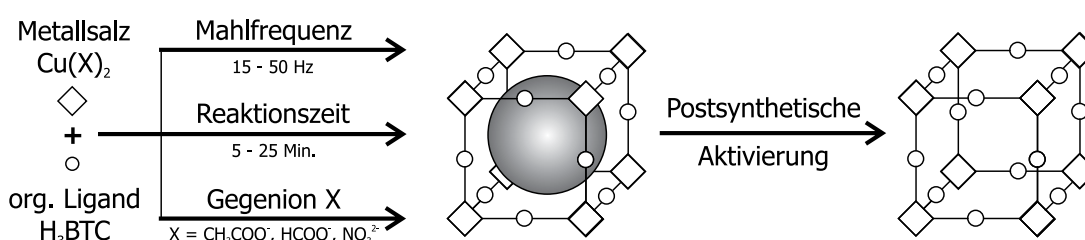


Abbildung 4.45: Schematische Darstellung von Parametern, die bei der mechanochemischen Synthese einen Einfluss auf die Eigenschaften eines Produkts ausüben, am Beispiel von HKUST-1.

4.3.1 Mahlfrequenz

Bei der Optimierung der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 wurde zunächst der Einfluss der Frequenz der Kugelmühle auf die Eigenschaften des Produkts untersucht. Dazu wurde die Umsetzung von Kupferacetat (CuAc) und Trimesinsäure (H_3BTC) bei konstanter Reaktionszeit (25 Min.) und Eduktstöchiometrie ($\text{CuAc} : \text{H}_3\text{BTC} = 3 : 2$) bei verschiedenen Frequenzen zwischen 15-50 Hz durchgeführt. Das als Produkt entstehende Kupfertrimesat HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{BTC} = \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) bildet eine dreidimensional-verknüpfte Netzwerkstruktur mit einem kanalartigen Porensystem aus, die in Kap. 4.1 „Netzwerkstrukturen (3d)“ detailliert beschrieben ist (s. S. 70f.). Die gemessenen Diffraktogramme der bei verschiedenen Frequenzen erhaltenen Proben lassen durch einen Vergleich mit den aus der Kristallstruktur simulierten Reflexlagen erkennen, dass die Produktbildung bereits bei einer Frequenz von 15 Hz einsetzt (s. Abb. 4.46 links). Ein quantitativer Umsatz wird bei allen Reaktionen mit Frequenzen ≥ 25 Hz erreicht, so dass in diesen Diffraktogrammen keine Reflexe der Edukte mehr sichtbar sind.

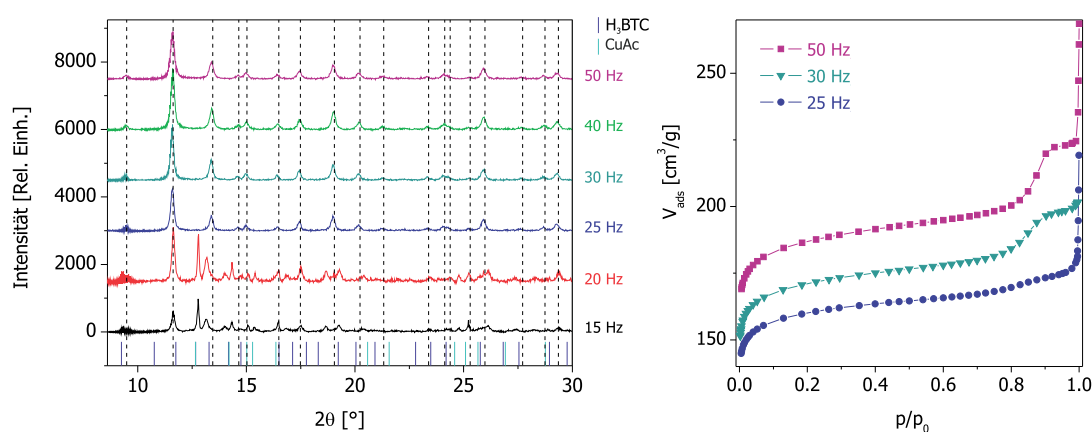


Abbildung 4.46: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme bei der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 in Abhängigkeit von der Frequenz der Kugelmühle. Die Balken am unteren Rand entsprechen den Reflexen der Edukte Kupferacetat (CuAc) und Trimesinsäure (H_3BTC). Die theoretischen Reflexlagen des Produkts, simuliert auf Basis der Kristallstruktur, sind als schwarze gestrichelte Linien dargestellt. Rechts: Darstellung der gemessenen Stickstoff-Adsorptionsisothermen von bei verschiedenen Frequenzen synthetisierten Proben.

Die gemessenen Diffraktogramme der Proben der Synthesen mit Frequenzen ≥ 25 Hz sind nahezu identisch. Demnach weisen die Proben keine strukturellen Unterschiede auf. Um aufzuklären, ob die Variation der Mahlfrequenz einen Einfluss auf die Eigenschaften der Materialien ausübt, wurden Gasadsorptionsmessungen an den Proben durchgeführt. Exemplarisch sind in Abb. 4.46 rechts die gemessenen Isothermen der Proben der Synthesen bei 25, 30 und 50 Hz dargestellt. Aus den Adsorptionsisothermen wurden anschließend die spezifischen Oberflächen der Proben nach dem BET-Verfahren berechnet. Dieses Vorgehen wird im Folgenden am Beispiel der bei 25 Hz hergestellte Probe erläutert (s. Abb. 4.47).

Aus der gemessenen Adsorptionsisotherme wird durch Auftragen von $[n_{\text{ads}}(1 - p/p_0)]$ gegen den Relativdruck die sogenannte BET-Kurve erhalten. Aus dieser wird per Software [295] der lineare Druckbereich am Anfang der Kurve bestimmt, für den die Regressionsgerade mit dem besten Korrelationskoeffizienten erhalten wird (s. Abb. 4.47, Inset).

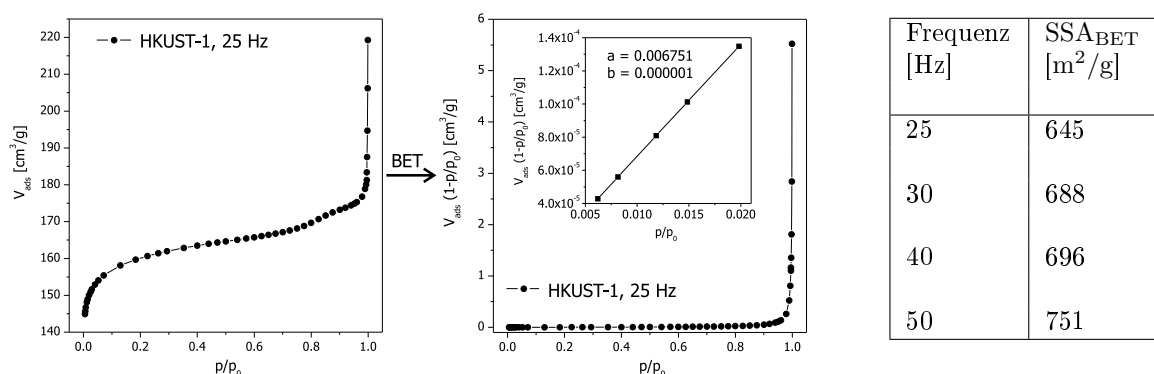


Abbildung 4.47: Links: Stickstoffadsorptionsisotherme der bei 25 Hz mechanochemisch hergestellten Probe von HKUST-1. Mitte: Die daraus folgende linearisierte BET-Darstellung sowie die zur Oberflächenbestimmung eingesetzte Regressionsgerade (Inset). Rechts: Bestimmung der spezifischen Oberflächen SSA_{BET} von Proben, die bei verschiedenen Frequenzen der Kugelmühle mechanochemisch synthetisiert wurden.

Über die Steigung a und den Ordinatenabschnitt b der Regressionsgerade kann nun das Volumen einer Monolage V_m des Adsorbats berechnet werden. Man erhält im vorliegenden Beispiel der 25 Hz-Probe $V_m = 1/(a + b) = 148.11126 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach BET (SSA_{BET}) erfolgt mit Kenntnis des Flächenbedarfs von Stickstoff $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$ und der Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ über die Relation $\text{SSA}_{\text{BET}} = V_m \cdot a_m \cdot N_A = 9.76 \cdot 10^4 V_m$. Dies ergibt für die Probe einen Wert von $644.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Analog wurden die spezifischen Oberflächen für die Proben der Synthesen bei 30, 40 und 50 Hz bestimmt. Die ermittelten Werte sind in der Tabelle in Abb. 4.47 rechts zusammengefasst. Es zeigt sich ein systematischer Anstieg der Werte mit zunehmender Frequenz. Jedoch liegen alle Ergebnisse deutlich unter dem theoretisch berechneten Wert für die frei zugängliche Oberfläche von $2153 \text{ m}^2/\text{g}$ [296]. Die über XRD gemessenen phasenreinen Diffraktogramme der Proben beweisen, dass dies nicht an einer Porenblockierung durch nicht umgesetzte Edukte verursacht sein kann (s. Abb. 4.46 links). Denn sowohl die Reflexe von Kupferacetat als auch von Trimesinsäure wären neben denen des Produktes im Diffraktogramm nachweisbar. Auch ein teilweiser Zusammenbruch der Netzwerkstruktur, verursacht durch die Vorbehandlung oder die Messung selbst, kann ausgeschlossen werden, da die Diffraktogramme vor und nach den Messungen identisch sind. Bei der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 wird als Nebenprodukt Essigsäure frei (die Reaktionsgleichung findet sich in Abb. 4.13 auf S. 69). Es wird daher angenommen, dass diese in Form eines internen Lösungsmittels in das Porensystem eingelagert wird, wodurch eine Blockierung für das Messgas Stickstoff verursacht wird und somit eine Verkleinerung der erhaltenen BET-Oberfläche auftritt.

Tabelle 4.12: Zusammenhang von Mahlfrequenz, Reaktionstemperatur und spezifischer Oberfläche von mechanochemisch synthetisierten HKUST-1-Proben.

Frequenz [Hz]	ΔT [°C]	SSA_{BET} [m ² /g]
30	3.6	688
50	22.0	751

Da die Zunahme der spezifischen Oberflächen der Proben mit steigender Frequenz systematisch verläuft, wird zudem vermutet, dass die Frequenz der Kugelmühle mit einem zweiten Syntheseparameter korreliert. Um aufzuklären, ob eine Abhängigkeit von Reaktionsfrequenz und -temperatur besteht, wurden die Synthesen bei 30 und 50 Hz wiederholt, wobei die Temperaturen im Innern der Mühle mittels eines Infrarotthermometers bestimmt wurden (s. Tab. 4.12). Für die Reaktion bei 30 Hz wurde zwischen Beginn der Vermahlung und deren Ende ein Temperatursprung von 3.6°C verzeichnet. Bei 50 Hz betrug diese Differenz hingegen 22°C. Eine größere Mühlenfrequenz erhöht demnach die Reaktionstemperatur. Bei der Reaktion wird als Nebenprodukt Essigsäure frei, die teilweise in das Porensystem des MOFs eingelagert wird. Eine höhere Temperatur begünstigt ihre Verdampfung aus dem Reaktionsgemisch und verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Zusätzlich wird die Einlagerung in die Poren vermindert, wodurch der Wert der frei zugänglichen Porosität des Materials steigt und die Oberfläche erhöht wird. Des Weiteren wird vermutet, dass die erhöhte Reaktionstemperatur einen Einfluss auf die Ausbildung des Porensystems bewirkt. Um dies zu bestätigen sind Untersuchungen der bei verschiedenen Frequenzen synthetisierten Proben nach Desolvatisierung nötig. Die Ergebnisse dazu finden sich in Kap. 4.3.4 „Postsynthetische Aktivierung“ (s. S. 106).

Auf dem Weg der Optimierung der mechanochemischen Systeme von HKUST-1 in Bezug auf eine Probe mit möglichst hoher Porosität, spezifischer Oberfläche und somit Adsorptionskapazität kann festgehalten werden, dass eine Frequenz der Kugelmühle von 50 Hz zu dem besten Ergebnis führt. Deshalb wurde diese Frequenz in allen folgenden Synthesen und Optimierungsschritten verwendet.

4.3.2 Reaktionszeit

Um den Einfluss der Reaktionszeit bei der mechanochemischen Synthese zu untersuchen, wurde die Reaktion zu HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{BTC} = \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) bei konstanten Reaktionsparametern (50 Hz, $\text{CuAc} : \text{H}_3\text{BTC} = 3 : 2$) in zeitlichen Intervallen von 5 Minuten mittels XRD verfolgt. Die gemessenen Diffraktogramme der nach unterschiedlichen Zeiten erhaltenen Proben lassen durch den Vergleich mit den aus der Kristallstruktur simulierten Reflexlagen erkennen, dass die Produktbildung nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten einsetzt (s. Abb. 4.48 links). Die Intensität der Produkt-Reflexe ist jedoch sehr gering und das aufgezeichnete Diffraktogramm ist geprägt von den Reflexen der Edukte. Nach 15 Minuten ist eine quantitative Umsetzung zu verzeichnen, da ab diesem Zeitpunkt keine Reflexe der Edukte mehr in den Diffraktogrammen detektiert werden. Betrachtet man das Diffraktogramm der Probe nach fünfminütiger Reaktionszeit, so treten Reflexe auf, die weder den Edukten noch dem Produkt zugehörig sind (s. Abb. 4.48 rechts). Anhand eines Vergleichs mit theoretischen Pulverdiffraktogrammen, simuliert auf Basis von Strukturen aus der Einkristalldatenbank, konnten diese Reflexe der Verbindung $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [297] mit $\text{HBTC} = \text{C}_9\text{H}_4\text{O}_6$ zugeordnet werden.

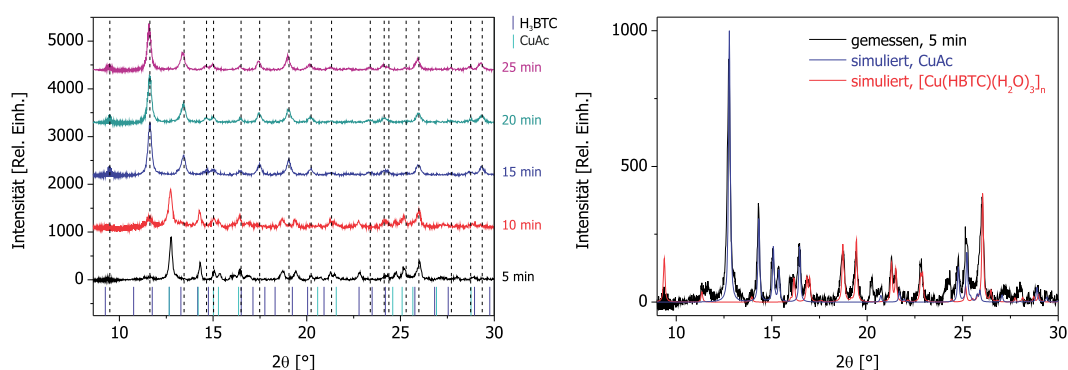


Abbildung 4.48: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme bei der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Balken am unteren Rand entsprechen den Reflexen der Edukte Kupferacetat (CuAc) und Trimesinsäure (H_3BTC). Die theoretischen Reflexlagen des Produkts, simuliert auf Basis der Kristallstruktur, sind als schwarze gestrichelte Linien dargestellt. Rechts: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms der Probe nach fünfminütiger Reaktionszeit (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen des Edukts Kupferacetat (CuAc, blau) und dem Zwischenprodukt $[Cu(HBTC)(H_2O)_3]_n$ (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen.

Aus der Summenformel von $[Cu(HBTC)(H_2O)_3]_n$ folgt ein stöchiometrisches Metallion-Ligand-Verhältnis von 1 : 1. Da bei der Synthese von HKUST-1 ein Verhältnis von 3 : 2 vorgegeben wurde, sind im Diffraktogramm der Probe deutliche Reflexe des überschüssigen Edukts Kupferacetat zu erkennen. Trimesinsäure hingegen ist nicht detektierbar. Reflexe von $[Cu(HBTC)(H_2O)_3]_n$ sind auch in dem Diffraktogramm der Probe nach zehnminütiger Reaktionszeit zu erkennen. Mit Einsetzen der quantitativen Bildung von HKUST-1 nach 15 Minuten verschwinden diese aus dem Diffraktogramm. $[Cu(HBTC)(H_2O)_3]_n$ ist aus eindimensional-verknüpften Ketten aufgebaut (s. Abb. 4.49). Das Kupferion weist eine

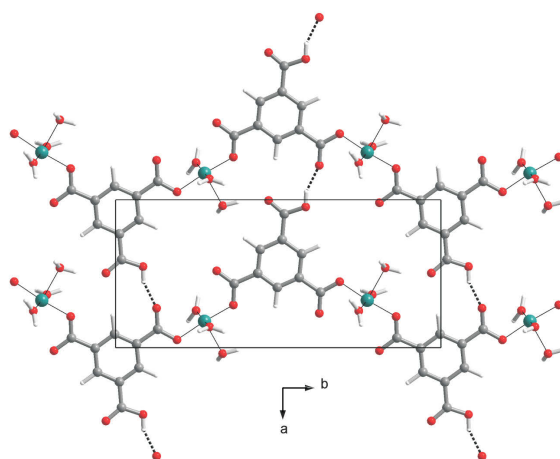


Abbildung 4.49: Darstellung der über Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien) verbundenen Ketten in der Elementarzelle von $[Cu(HBTC)(H_2O)_3]_n$ [297] (Cu: grün, O: rot, C: grau, H: weiß).

fünffache, quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre auf, die aus jeweils einem Sauerstoffatom zweier Liganden sowie drei Wassermolekülen besteht. Die Basis der Pyramide ist leicht verzerrt. Nur zwei der drei Carboxylatgruppen des Liganden sind an der Koordination beteiligt. Sie verbrücken die Metallzentren entlang der b-Achse monodentat zu zickzack-förmigen Ketten. Die Carboxylatgruppe, die nicht an der Koordination beteiligt ist, liegt protoniert vor. Diese ermöglicht die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Sauerstoffatomen der koordinierenden Carboxylatgruppen benachbarter Ketten. Dadurch werden die Ketten zu Schichten, und diese zu einem supramolekularen Gerüst vernetzt.

Da die Bildung der 1:1-Verbindung $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ vor der von HKUST-1 einsetzt, und diese aus den Diffraktogrammen verschwindet sobald die quantitative Entstehung von HKUST-1 beginnt, wird sie als Zwischenstufe betrachtet. Für die Bildung von HKUST-1 über die Zwischenstufe $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ kann die in Abb. 4.50 dargestellte Reaktionsgleichung formuliert werden. Dies erlaubt eine Vermutung über den Reaktionsmechanismus der mechanochemischen Bildung von HKUST-1. Das in $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ über Wasserstoffbrückenbindungen gebildete supramolekulare Netzwerk (gestrichelte Linien in Abb. 4.50, mittig) wirkt sich dabei vorteilig für die Ausbildung der dreidimensional-verknüpften Struktur von HKUST-1 aus, da die unkoordinierten Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen und die Kupferzentren der benachbarten Ketten sich dadurch in räumlicher Nähe zueinander befinden. Bei der Substitutionsreaktion der Zwischenstufe zu HKUST-1 werden zwei Wassermoleküle aus der Koordinationssphäre des Kupferions abgegeben und durch zwei benachbarte $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ -Ketten ersetzt. Dabei wird das bislang freie Sauerstoffatom der monodentat koordinierten Carboxylatgruppe an das Kupferion einer benachbarten Kette gebunden. Dies resultiert in der Ausbildung der bidentat verbrückenden Carboxylat-Koordination und einer Cu-Cu-Bindung, durch diese die Metallionen ihre pseudo-oktaedrische Koordinationssphäre ergänzen. Es entsteht der sogenannte Schaufelradcluster (s. Abb. 4.50 unten), durch den die dreidimensional-verknüpfte Struktur von HKUST-1 aufgebaut wird. Wie in Abb. 4.50 dargestellt, liegen nach Teilumsetzung (a) noch überschüssige Edukte im Reaktionsgemisch vor. Diese werden sukzessiv in die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ zu $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ involviert, bis nach 15-minütiger Reaktionszeit die quantitative Umsetzung zu HKUST-1 abgeschlossen ist. Das aufgezeichnete Diffraktogramm belegt dessen phasenreines Vorliegen nach 15 Minuten. Bis auf äußerst geringfügige Unterschiede in der Reflexbreite lassen sich in den Diffraktogrammen keine Unterschiede der Proben der Synthesen nach 15, 20 bzw. 25 Minuten feststellen. Um sicher zu gehen, dass die Zwischenstufe vollständig zu HKUST-1 umgesetzt wird, wurde für die Optimierung der mechanochemischen Synthese und alle folgenden Reaktionen eine Reaktionszeit von 25 Minuten gewählt.

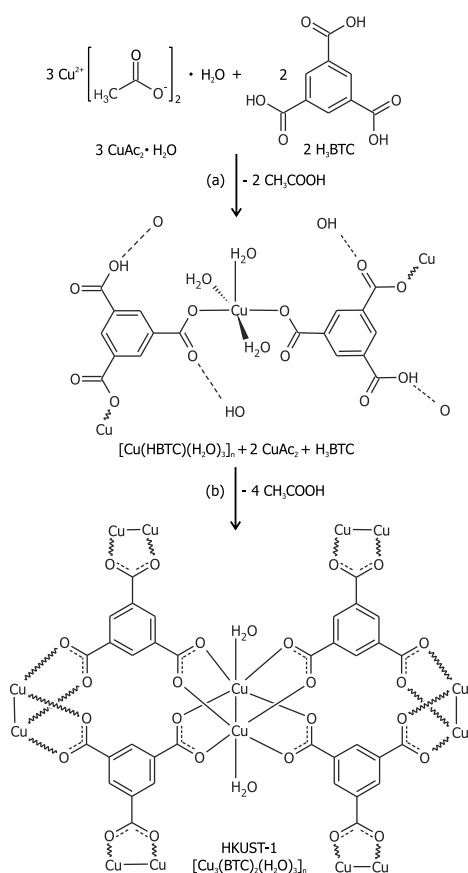


Abbildung 4.50: Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat mit Trimesinsäure zu $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (a) und die Weiterreaktion zu HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (b). Die in $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ vorliegenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt (Mitte).

Um den Reaktionsmechanismus der Bildung von HKUST-1 über die aufgefundene Zwischenstufe $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ näher zu charakterisieren, wurde zusätzlich eine *in situ*-Untersuchung der Reaktion in Lösung durchgeführt. Die in Ethanol gelösten Edukte wurden dazu im molaren Verhältnis 3 : 2 miteinander versetzt, ein Tropfen des Reaktionsgemisches in eine Ultraschallfalle als Probenhalter (s. Abb 4.51 links, Funktionsprinzip s. S...) plziert und mittels Synchrotron-XRD zeitaufgelöst untersucht.

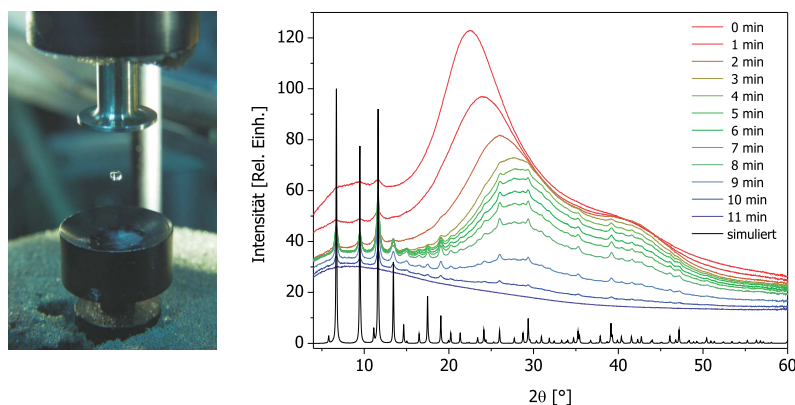


Abbildung 4.51: Links: Schematische Darstellung einer Ultraschallfalle als Probenhalter für Synchrotron-XRD-Messungen in Lösung. Rechts: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit dem auf Basis der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm von HKUST-1.

Die gemessenen Diffraktogramme zeigen, dass die Bildung von HKUST-1 in Lösung sofort nach dem Vermengen der Edukte einsetzt (s. Abb. 4.51 rechts). Die Bildung der über die mechanochemische Umsetzung beobachteten Zwischenstufe $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ kann in Lösung hingegen nicht festgestellt werden. Daraus lässt sich ableiten, dass die Bildung von HKUST-1 nur über diese verläuft, wenn die Umsetzung als Festphasenreaktion durchgeführt wird. Damit zeigt sich ein weiteres Charakteristikum der mechanochemischen Synthesen. Im Vergleich zu Umsetzungen in Lösungen kann diese zur Produktbildung über andere Reaktionswege bzw. Zwischenstufen führen, und somit auch die Entstehung neuartiger Produkte bedingen. Bei der Synthese von HKUST-1 in Lösung wurde die Bildung verschiedener Nebenprodukte berichtet. So wurde bei einer hydrothermalen Synthese die Entstehung von $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ [298], unter Zusatz von Natriumcarbonat von $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{BTC})_2]_n$ [299] und bei dem Einsatz einer Mikrowelle in einem Wasser/Ethanol-Gemisch von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [300] beobachtet. Durch einen veränderten pH-Wert bei der solvothermalen Synthese durch Zugabe von Ammoniaklösung wurde die Bildung von $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_4]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}_4(\text{BTC})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]_n$ berichtet [301]. Somit zeigt sich ein Vorteil bei der Anwendung der mechanochemischen Synthese, die die phasenreine Bildung von HKUST-1 ohne die Entstehung fester Nebenprodukte ermöglicht. Für die als Zwischenstufe auftretende Verbindung $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ wird eine Raumtemperatursynthese in der Literatur beschrieben [297]. Dies zeigt, dass die Mechanochemie im Vergleich zu solvothermalen Synthesen mildere Reaktionsbedingungen ermöglicht. Die Eignung der Verbindung als Precursor für HKUST-1 wird bestätigt durch eine Anwendung bei Spin-Coating-Experimenten auf α -Aluminium [302].

4.3.3 Gegenion im anorganischen Edukt

Die mechanochemische Synthese von HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{BTC} = \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) unter Einsatz unterschiedlicher Kupfersalze als Edukt diente der Untersuchung des Einflusses des Gegenions bei der Reaktion. Bei der Verwendung von Kupferacetat zeigte sich, dass die als Nebenprodukt bei der Reaktion freiwerdende Essigsäure in den Poren des MOFs einlagert wird und zu einer Verkleinerung der spezifischen Oberfläche der Probe führt. Durch den Einsatz anderer Salze sollte untersucht werden, ob somit direkt ein Material erhalten werden kann, das keine oder eine verminderte Porenblockierung aufweist. Die Syntheseparameter wurden dabei von der vorher beschriebenen optimierten Reaktion des Acetats übernommen und nicht verändert. Trimesinsäure wurde mit Kupferformiat (Probe 1) bzw. Kupfernitrat (2) im molaren Verhältnis von 2 : 3 für jeweils 25 Minuten bei 50 Hz in der Kugelmühle umgesetzt. Die Untersuchung der Rohprodukte mittels XRD (s. Abb. 4.52 links) zeigt, dass sich HKUST-1 sowohl aus Kupfer-Formiat als auch aus dem Nitrat mechanochemisch herstellen lässt. Jedoch lässt sich beobachten, dass die Bildung von HKUST-1 in beiden Reaktionen nicht phasenrein verläuft. Die Diffraktogramme der Rohprodukte (1) und (2) ähneln sich stark. Neben den Reflexen von HKUST-1 treten übereinstimmende Reflexe auf, die nicht den Edukten zugeordnet werden können. Dies legt die Vermutung nahe, dass es bei beiden Umsetzungen zur Bildung des gleichen Nebenprodukts gekommen ist, welches nicht identifiziert werden konnte. Die über Stickstoffadsorption gemessenen Isothermen der Rohprodukte (1) und (2) sind in Abb. 4.52 rechts dargestellt. Beide zeigen einen Verlauf mit Hystereschleife, welche auf eine durch das Nebenprodukt verursachte Blockierung der Mikroporen schließen lässt. Die aus den Isothermen mittels BET-Verfahren berechneten Werte der spezifischen Oberflächen (SSA_{BET}) der Proben (1) und (2) liegen mit $355 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $303 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich unter dem, der für die Probe aus der Umsetzung mit Kupfer-Acetat unter den gleichen Bedingungen erhalten wird ($751 \text{ m}^2/\text{g}$).

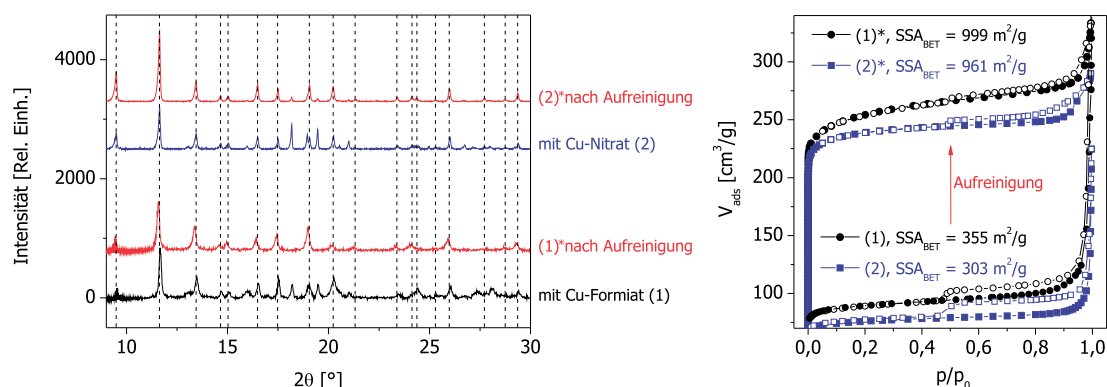


Abbildung 4.52: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der Produkte der mechanochemischen Umsetzung von Trimesinsäure mit Kupfer-Formiat (1, schwarz) bzw. -Nitrat (2, blau) vor und nach Aufreinigung (*, rot). Die aus der Kristallstruktur von HKUST-1 simulierten Reflexlagen sind als schwarze Linien gekennzeichnet. Rechts: Darstellung der Stickstoffisothermen der Proben mit Angabe der mit BET-Verfahren berechneten spezifischen Oberflächen SSA_{BET} . Die Adsorption ist durch gefüllte, die Desorption durch leere Symbole dargestellt.

Die Rohprodukte der mechanochemischen Synthesen wurden in Ethanol gewaschen, um die Verunreinigungen zu entfernen. Nach der Aufreinigung gemessene Diffraktogramme zeigen, dass bei der aus Cu-Formiat erhaltenen Probe (1)* keine Reflexe des Nebenproduktes mehr zu beobachten sind und HKUST-1 röntgenographisch rein vorliegt. Für die aus dem Nitrat synthetisierte Probe (2)* sind auch nach der Aufreinigung noch schwach die Reflexe des unbekannten Nebenprodukts zu erkennen. Die nach der Aufreinigung gemessenen Stickstoff-Adsorptionsisothermen der Proben (s. Abb. 4.52 rechts) zeigen beide noch immer eine leichte Hysterese. Diese ist bei (1)* jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als bei (2)* und für beide Proben deutlich schwächer als vor der Aufreinigung. Die aus den Isothermen mittels BET-Verfahren berechneten spezifischen Oberflächen der Proben zeigen für (2)* einen etwas geringeren Wert als für (1)*. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, dass die in den Diffraktogrammen beobachtete Bildung des Nebenprodukts zu einer Porenblockierung der Materialien führt. Diese konnte durch das Waschen mit Ethanol nicht vollständig entfernt werden. Durch eine verbesserte Aufreinigungsprozedur (wiederholtes Waschen bzw. anderes Lösungsmittel) sollten sich Materialien mit vergrößerten spezifischen Oberflächen erreichen lassen. Da bei beiden Edukten das gleiche Nebenprodukt entsteht, kann dieses nicht in Abhängigkeit zum Gegenion stehen. Dies legt nahe, dass ein anderer Reaktionsparameter einen Einfluss auf die Bildung dieses Nebenprodukts ausübt. Die vorherigen Untersuchungen des Produktes, das aus dem Acetat gebildet wurde, zeigten, dass das Gegenionen bei der Reaktion zu der entsprechenden Säuren umgesetzt wird, denn dort entstand Essigsäure. Somit wird vermutet, dass die Stärke der gebildeten Säuren die Bildung des Nebenprodukts beeinflusst. Da Salpetersäure einen pK_S -Wert von -1.37 und Ameisensäure von 3.77 besitzt, sind beides stärkere Säuren als Essigsäure, die einen pK_S -Wert von 4.76 aufweist.

Die mechanochemische Synthese von HKUST-1 aus Kupferacetat wurde erstmalig 2008 publiziert [204]. Die von den Autoren angewandten Synthesebedingungen (30 Hz, 20 Min.) führten jedoch nicht zur Produktbildung bei Einsatz des Nitrats und Formiats. Zudem wurden keine Untersuchungen der Eigenschaften der Materialien durchgeführt. Für das Nitrat wurde keine Reaktion beobachtet, während das Formiat zur Bildung einer unbekannten kristallinen Phase führte. Auch bei neueren Untersuchungen aus 2011 konnte unter den angewandten Bedingungen (30 Min, ca. 20 Hz) keine mechanochemische Umsetzung des Kupfernitrats zu HKUST-1 festgestellt werden [303]. Dabei wurde diskutiert, dass die Bildung von Essigsäure im Vergleich zu Salpetersäure energetisch bevorzugt ist und dass die in Kupferacetat bereits vorgebildete dimere Schaufelrad-Einheit nötig ist, um HKUST-1 zu bilden. Die eigenen Untersuchungen belegen jedoch, dass durch Anwendung der optimierten mechanochemischen Synthesebedingungen (50 Hz, 25 Min.) eine Bildung von HKUST-1 auch aus Kupferformiat und -nitrat möglich ist. Zudem weisen beide der mechanochemisch hergestellten Materialien nach der Aufreinigung eine größere spezifische Oberfläche auf als beispielsweise ein mittels einer solvothermalen Synthese erhaltenes HKUST-1 ($692 \text{ m}^2/\text{g}$ [9]). Ein Vergleich der Werte der spezifischen Oberflächen der mechanochemischen Rohprodukte zeigt, dass bei Verwendung des Kupferacetats das beste Ergebnis erhalten wird. Somit wurde dieses Salz für die Syntheseoptimierung und alle folgenden Experimente ausgewählt.

4.3.4 Postsynthetische Aktivierung und Gasadsorption

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die Parameter Mahlfrequenz, Reaktionszeit und das Gegenion im anorganische Edukt bei der mechanochemischen Synthese einen Einfluss auf die Eigenschaften des Produkts ausüben. Anhand dieser Erkenntnisse konnten diese Syntheseparameter bei der Bildung der Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (HKUST-1) ($\text{BTC} = \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) derart optimiert werden, dass ein Produkt mit einer möglichst hohen Porosität erhalten wird. Durch die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat und Trimesinsäure (molares Verhältnis 3 : 2) für 25 Minuten bei 50 Hz erhält man ein Material mit einer spezifischen Oberfläche von $751 \text{ m}^2/\text{g}$. Die in der Literatur angegebenen, experimentell bestimmten Werte für die spezifischen Oberflächen von HKUST-1 streuen über einen sehr großen Bereich von 424 bis $1944 \text{ m}^2/\text{g}$ (Stickstoffadsorption, berechnet nach BET) [102, 304], wobei viele Werte kleiner als $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ sind (s. Tab. 4.13, S. 110). Der theoretisch berechnete Wert für die zugängliche Oberfläche liegt jedoch bei $2153 \text{ m}^2/\text{g}$ [296]. Dies zeigt auf, dass große Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit der Qualität des Materials und der Qualität der Messungen bestehen. Eine weitere mögliche Ursache für dieses Phänomen könnte sein, dass die tatsächliche Struktur der Poren und das gebildete Porennetzwerk in MOFs von der idealen Architektur abweichen.

Das Rohprodukt der optimierten mechanochemischen Synthese wurde thermoanalytisch untersucht. Ein an die TA-Apparatur gekoppeltes Massenspektrometer erfasste dabei bei der Erhitzung des Materials freiwerdende Gase in einem Massebereich von 12 - 120. Dies ermöglicht neben einem qualitativen Nachweis der in den Poren des MOFs eingelagerten Essigsäure-Moleküle zusätzlich die Berechnung deren Gehalts. Essigsäure besitzt ein Molekulargewicht von 60 g/mol . Wie in Abb. 4.53 rechts exemplarisch an der bei 50 Hz synthetisierten Probe dargestellt, zeigt sich in dem Temperaturbereich von $170 - 260^\circ\text{C}$ deutlich ein Signal bei dieser Masse. Dies bestätigt die Annahme der Porenblockierung des mechanochemischen Rohprodukts durch die Essigsäuremoleküle.

Insgesamt zeigt das Rohprodukt beim Erhitzen auf 600°C einen Gewichtsverlust von 70 %, der in drei Stufen abläuft (s. Abb. 4.53 links). Die erste Stufe ist bei ungefähr 170°C abgeschlossen und korrespondiert mit einem endothermen DTA-Effekt, der auf die Abgabe von Wasser zurückgeht und dessen Gewichtsverlust 13 % der Probeneinwaage beträgt. Die zweite Stufe (zw. $170 - 260^\circ\text{C}$) verläuft simultan zu einem endothermen DTA-Effekt, der in Korrelation mit dem Ionenstrom-Signal des m/z -Verhältnisses 60 auf die Abgabe von Essigsäure zurückzuführen ist (s. Abb. 4.53 mittig). Der Gewichtsverlust dieser Stufe entspricht 10 %, woraus sich berechnet, dass nur ein sehr geringer Anteil ($< 1 \%$) des gebildeten Nebenprodukts in den Poren des MOFs eingelagert wird. Der Hauptanteil der Essigsäure verdampft während oder nach der Synthese in der Kugelmühle. Die dritte Stufe beginnt ab 260°C und zeigt das Einsetzen der Zersetzung der Netzwerkstruktur auf. Sie ist auf die Eliminierung organischer Fragmente zurückzuführen und korrespondiert mit mehreren überlagerten exothermen DTA-Effekten. Diese Verbrennungsprozesse sind bei ungefähr 480°C abgeschlossen und der Gewichtsverlust dieser Stufe beträgt 47 %.

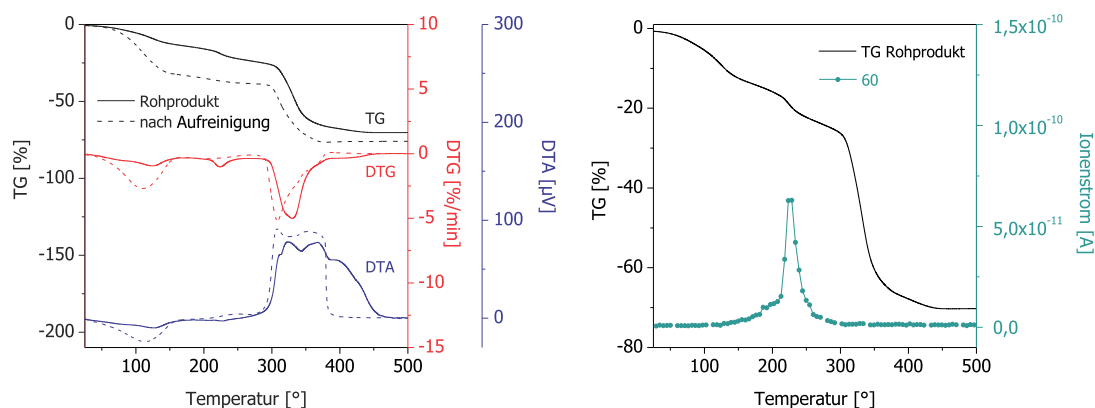


Abbildung 4.53: Links: Thermoanalytische Untersuchungen an einer bei 50 Hz mechanochemisch synthetisierten Probe von HKUST-1 als Rohprodukt (durchgezogene Linien) und nach Aufreinigung (gestrichelte Linien). Die TG-Kurven sind in schwarz, die DTG-Kurven in rot und die DTA-Kurven in blau dargestellt. Rechts: Vergleich der TG-Kurve (schwarz) des Rohprodukts mit dem Ionenstrom-Signal des m/z -Verhältnisses 60.

Die TA/MS-Untersuchungen zeigen, dass die eingelagerte Essigsäure durch Tempern erst bei hohen Temperaturen ($> 250^{\circ}\text{C}$) aus den Poren des MOFs entfernt werden kann. Da in diesem Bereich bereits langsam die Zersetzung der Netzwerkstruktur beginnt, stellt dies keine geeignete Möglichkeit dar, um das Porensystem effektiv zu leeren. Als weitere Ansätze wurden das Ausheizen im Vakuum und das Spülen der Probe mit verschiedenen Gasen getestet. Auch durch diese Varianten konnte keine nennenswerte Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Materials erreicht werden. Anschließend wurde das mechanochemisch synthetisierte Material in Ethanol gewaschen. Dieses Lösungsmittel ist gut mit Essigsäure mischbar, um diese aus dem Porensystem zu verdrängen und sollte sich zudem aufgrund seiner Flüchtigkeit anschließend leicht aus den Poren entfernen lassen.

Die Eignung dieses Ansatzes wurde anhand einer TA/MS-Untersuchung der durch Waschen aufgereinigten Probe bestätigt (s. Abb. 4.53 links, gestrichelte Linien). Es zeigt sich, dass die gewaschene Probe beim Erhitzen keine Essigsäure mehr freisetzt. Für $m/z = 60$ konnte kein Ionenstrom-Signal detektiert werden. Demnach ist es durch das Waschen gelungen die blockierten Poren von den Essigsäuremolekülen zu befreien. Die aufgereinigte Probe zeigt beim Erhitzen auf 600°C einen Gesamtgewichtsverlust von 76 %, der in zwei Stufen verläuft. Die erste Stufe korrespondiert mit einem endothermen DTA-Effekt, der nun bei geringeren Temperaturen auftritt (bis ca. 150°C) und deren Gewichtsverlust dreimal höher ist (38 %) als im Rohprodukt. Er beruht auf der Abgabe von Wasser und dem zum Waschen verwendeten Ethanol. Die zweite Stufe (ab ca. 280°C) korrespondiert mit mehreren überlagerten exothermen DTA-Effekten und kann auf die Netzwerkzersetzung unter Eliminierung organischer Fragmente zurückgeführt werden. Die Verbrennungsprozesse sind mit ca. 380°C bei einer niedrigeren Temperatur als bei der unaufgereinigten Probe beendet. Der Gewichtsverlust dieser Stufe berechnet sich zu 38 %.

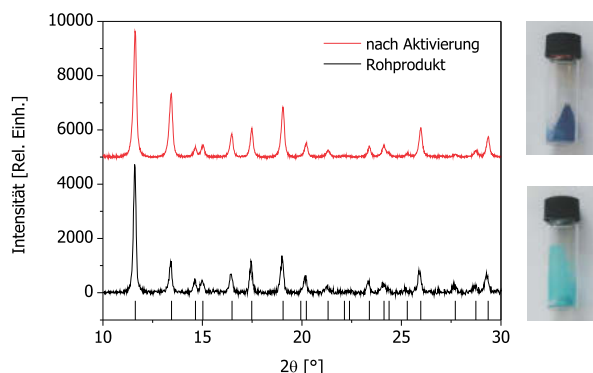


Abbildung 4.54: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme von bei 50 Hz mechanochemisch synthetisiertem HKUST-1 als Rohprodukt (schwarz) und nach Aktivierung (rot). Die theoretischen Reflexlagen, simuliert auf Basis der Kristallstruktur, sind als Balken dargestellt. Zudem Fotos des solvatisierten Rohprodukts (unten) und des aktivierten Materials (oben).

In den Poren des mechanochemisch synthetisierten HKUST-1 sind nach dem Waschschrift nun Ethanolstatt Essigsäuremoleküle eingelagert. Diese lassen sich unkompliziert durch leichtes Erhitzen der Probe wieder aus dem Porensystem entfernen. Dieser Schritt ist auch optisch detektierbar. Es erfolgt ein Farbumschlag von türkis nach dunkelblau (s. Abb. 4.54), welcher auf der Abgabe koordinierender Solvensmoleküle beruht. Dadurch werden in dem Material ungesättigte Metallzentren generiert, die Lewis-sauer und sehr reaktiv sind. Der Aufreinigungsschritt wird deshalb im Folgenden

als Aktivierung bezeichnet. Diese entspricht einer Funktionalisierung des Materials über eine postsynthetische Modifikation (s. S. 13). Die Pulverdiffraktogramme der bei 50 Hz mechanochemisch synthetisierten Proben vor und nach der Aktivierung zeigen keine Unterschiede (s. Abb. 4.54). Die Reflexe stimmen in ihrer Lage, Intensität und Breite gut überein. Demnach bleibt die Netzwerkstruktur nach der Aktivierung intakt und die Kristallitgröße annähernd gleich. Eine Berechnung mittels der Scherrer-Gleichung [227] ergab für beide einen Wert um ca. 50 nm. Eine Stickstoff-Adsorptionsmessung an der bei 50 Hz mechanochemisch synthetisierten Probe zeigt nach der Aktivierung eine deutliche Steigerung der Adsorptionskapazität (s. Abb. 4.55 links, rot). Die aktivierte Probe besitzt eine Isotherme vom Typ I, d. h. die Adsorptions- und Desorptionsisotherme verlaufen geschlossen und ohne Hysterese. Dies ist charakteristisch für rein mikroporöse Materialien.

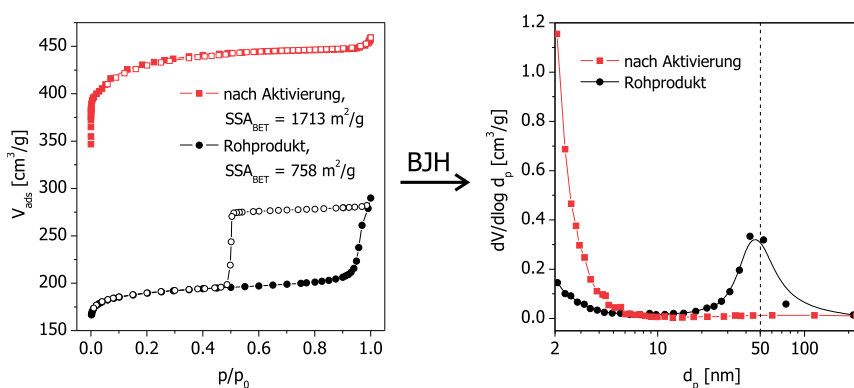


Abbildung 4.55: Links: Vergleich der mittels Stickstoffadsorption gemessenen Isothermen von mechanochemisch synthetisiertem HKUST-1 als Rohprodukt (schwarz) und nach Aktivierung (rot). Die Adsorption ist durch gefüllte, die Desorption durch leere Symbole dargestellt. Rechts: Die aus den Isothermen mittels BJH-Methode berechneten Größenverteilungen der Mesoporen.

Die Isotherme des mechanochemischen Rohprodukts hingegen besteht aus zwei Teilen (s. Abb. 4.55 links, schwarz). Während sich ihr Beginn noch gut durch den Isothermentyp I beschreiben lässt, geht ihr Verlauf dann in den Typ IV über. Ihr Desorptionszweig weist eine ausgeprägte Hystereseschleife vom Typ H2 auf. Dies ist ein typisches Indiz für das Vorliegen von zusätzlicher Mesoporosität in dieser Probe und beruht auf dem Auftreten von Kapillarkondensation in geblockten Mesoporen oder Kavitationen [305–307]. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurden aus den Adsorptionsisothermen der Proben die Porengrößenverteilungen über die BJH-Methode berechnet (s. Abb. 4.55 rechts). Wie erwartet zeigt die aktivierte Probe keine Peaks im Mesoporenbereich von 2–50 nm. Dies steht in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, die nur Mikroporen aufweist. Für das Rohprodukt der mechanochemischen Synthese erhält man einen Peak um 45 nm, dessen Größenverteilung relativ breit ist. Diese Mesoporen könnten durch das Vorliegen von gestörten amorphen Domänen erklärt werden, die aus der mechanochemischen Synthese resultieren (lokale Schmelzprozesse etc.).

Aus den Adsorptionsisothermen der aufgereinigten Proben wurden die spezifischen Oberflächen mittels BET-Verfahren berechnet. Für die bei 30 Hz hergestellte Probe ergab sich eine Steigerung von 688 auf 1218 m²/g (177 %). Für die bei 50 Hz synthetisierte Probe erhält man nach der Aktivierung einen um mehr als 200 % größeren Wert (von 758 auf 1713 m²/g). Wie bereits zuvor erwähnt, korreliert eine Erhöhung der Frequenz der Kugelmühle mit einem Anstieg der Reaktionstemperatur. Dies hat einen Einfluss auf die Porosität der Materialien. Einerseits wird dies darauf zurückgeführt, dass mit steigender Temperatur ein größerer Anteil an Essigsäure verdampft und somit die daraus resultierende Porenblockierung vermindert wird. Dies ist jedoch nicht der einzige Aspekt, da die bei 30 Hz hergestellte Probe auch nach der Aktivierung, d.h. bei einem vollständig geleerten Porensystem, eine deutlich geringere Oberfläche besitzt als die bei 50 Hz synthetisierte Probe. Demnach übt die Frequenz der Kugelmühle zusätzlich einen Einfluss auf die Ausbildung des Porennetzwerkes aus. Es scheint, dass die aus einer gesteigerten Frequenz resultierende erhöhte Reaktionstemperatur zur Ausbildung eines geordneteren Porensystems führt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Waschen des mechanochemischen Rohprodukts von HKUST-1 in Ethanol eine effiziente Methode darstellt, um das Porensystem von eingelagerten Essigsäuremolekülen zu befreien. Durch den resultierenden Solvensaustausch wird eine Desolvatisierung unter milderen Bedingungen möglich, so dass die Netzwerkstruktur dabei intakt bleibt. Die durch die postsynthetische Modifikation erreichte Aktivierung des mechanochemisch synthetisierten HKUST-1 besteht aus zwei Prozessen. Einerseits tritt ein starker Anstieg der BET-Oberfläche und somit Adsorptionskapazität auf, der aus der Entfernung der eingelagerten Essigsäure aus den Mikroporen resultiert. Gleichzeitig verläuft der zweite Prozess, der auf der Zerstörung der mesoporösen Domänen durch den Waschschritt beruht, wodurch die Hysterese in der Isotherme verschwindet.

Die vorgestellten Ergebnisse für die optimierte mechanochemische Synthese von HKUST-1 und dessen Aktivierung wurden 2010 veröffentlicht [308]. Das auf diese Weise hergestellte Material besitzt eine spezifische Oberfläche (SSA) von 1713 m²/g. Dieser Wert zählt zu den höchsten jemals für HKUST-1 experimentell bestimmten Werten im Vergleich mit anderen Synthesemethoden (s. Tab. 4.13). Für das Produkt einer mechanochemischen Synthese stellt es den höchsten, jemals publizierten Wert für diese Verbindung dar.

Die mechanochemische Synthese von HKUST-1 aus Kupferacetat wurde erstmalig 2008 erwähnt [204], jedoch erfolgten keine Untersuchungen zur Reinheit des Produkts oder seiner Eigenschaften. Dies holten die Autoren mit einer Veröffentlichung von 2010 nach. Nach 15 Minuten bei 25 Hz wurde über den LAG-Ansatz mit Ethanol nach Aufreinigung und Aktivierung ein Material mit einer SSA von $1364 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten [309]. Die ebenfalls 2010 publizierten Untersuchungen von Schlesinger et al. zeigen, dass auch die von ihnen durchgeführte mechanochemische Synthese von HKUST-1 zu deutlich geringeren SSA-Werten führt [304]. Sie verwendeten ebenfalls Kupferacetat als Edukt, führten ihre Synthesen jedoch bei 30 Hz für 20 Minuten durch. Auf diese Weise wurde ein Material erhalten, das nach Aufreinigung und Aktivierung eine SSA von $1119 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt. Durch Anwendung des LAG-Ansatzes mit DMF konnten sie dieses Ergebnis nach 30 Minuten bei 20 Hz auf $1421 \text{ m}^2/\text{g}$ steigern. Dennoch liegt der SSA-Wert signifikant unter dem der eigenen Untersuchungen. Dies verdeutlicht nochmals, dass der Einfluss der Frequenz der Kugelmühle bei der mechanochemischen Synthese ein maßgeblicher Aspekt ist. Eine erhöhte Frequenz ist notwendig, um ein Material mit einer größtmöglichen Oberfläche zu erhalten. Dieser Aspekt wurde bislang in der Literatur noch nicht diskutiert. Es findet sich lediglich eine Korrelation von Mahlfrequenz und Reaktionszeit [309]. Bestätigend zu den eigenen Untersuchungen stellten die Autoren das Auftreten von zusätzlicher Mesoporosität fest, die in Zusammenhang mit der mechanochemischen Synthese steht. Yang et al. veröffentlichten 2011 eine systematische Studie zur mechanochemischen Bildung von HKUST-1, beschränkten sich dabei jedoch auf ein Variieren der Reaktionszeit und veränderte Flüssigkeitsmengen beim LAG-Ansatz [303]. Die Aktivierung ihres Materials bestand in einem fünfstündigen Ausheizen bei 200°C , was wie die eigenen Untersuchungen belegen nicht ausreichend ist, um die eingelagerten Gastmoleküle vollständig aus dem Porensystem zu entfernen. Bestätigend besitzt das von ihnen hergestellte Material eine relativ geringe SSA von $739 \text{ m}^2/\text{g}$, die in etwa dem Rohprodukt der hier vorgestellten optimierten mechanochemischen Synthese entspricht. Die Vielzahl an jüngsten Veröffentlichungen verdeutlicht den zunehmenden Trend der mechanochemischen Synthese von MOFs. Der Vergleich der Ergebnisse für HKUST-1 zeigt die Qualität des hier synthetisierten Materials auf.

Tabelle 4.13: Vergleich experimenteller Werte für die nach BET-Verfahren berechnete spezifische Oberfläche SSA_{BET} von HKUST-1 (* - diese Arbeit).

Synthesemethode	Lösungsmittel bzw. sonstige Syntheseparameter	SSA_{BET} [m^2/g]	Ref.
solvothermal	Ethanol/Wasser	692	[9]
		1143	[304]
	DMF/Ethanol/Wasser	1944	[102, 310]
elektrochemisch	Methanol/Wasser	897	[304]
	Ethanol	1309	[311]
Mikrowelle	Ethanol/Wasser	1206	[304]
	DMF	1499	[304]
	Ethanol	1656	[300]
Ultraschall	DMF	424	[304]
	Ethanol/Wasser	1253	[304]
Rückflusskochen	DMF	578	[304]
	Ethanol/Wasser	1624	[311]
mechanochemisch	15 Min., 25 Hz, LAG (Ethanol)	1364	[309]
	20 Min, 30 Hz	1119	[304]
	30 Min, 20 Hz, LAG (DMF)	1421	[304]
	30 Min, ca. 20 Hz	739	[303]
	25 Min, 50 Hz, LAG (Ethanol)	1713	[308]*

4.3.5 Synthesemethode

Das MOF HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ($\text{BTC} = \text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) wurde mechanochemisch hergestellt. Durch die Anwendung von optimierten Syntheseparametern und bestimmten Aktivierungsbedingungen ließ sich ein Material mit einer stark vergrößerten Oberfläche erreichen. Ein Vergleich dieses Wertes mit anderen experimentell bestimmten und nach BET-Verfahren berechneten Werte für die spezifische Oberfläche (SSA_{BET}) von HKUST-1, hergestellt durch verschiedene Synthesemethoden, verdeutlicht den starken Einfluss der gewählten Herstellungsart auf die Gasadsorptionseigenschaften des Materials (s. Tab. 4.13). Deshalb werden im Folgenden diese und weitere Eigenschaften des mechanochemisch synthetisierten Produkts mit denen anderer Synthesemethoden verglichen. Dazu wurde HKUST-1 einerseits durch Rückflusskochen von Kupferacetat und Trimesinsäure in Ethanol hergestellt sowie ein kommerziell erhältliches Material, das einer elektrochemischen Synthese entstammt, hinzugezogen. Über XRD zeigte sich, dass die Diffraktogramme von mechanochemisch synthetisiertem, aktiviertem HKUST-1 (Probe 1) keinen Unterschied in den Reflexlagen zu denen der elektrochemisch (Probe 2) oder aus ethanolischer Lösung (Probe 3) synthetisierten Verbindungen aufweisen (s. Abb. 4.56 links). Für alle Proben stimmen die gemessenen Reflexe mit den theoretischen Reflexlagen, simuliert auf Basis der Kristallstruktur, überein.

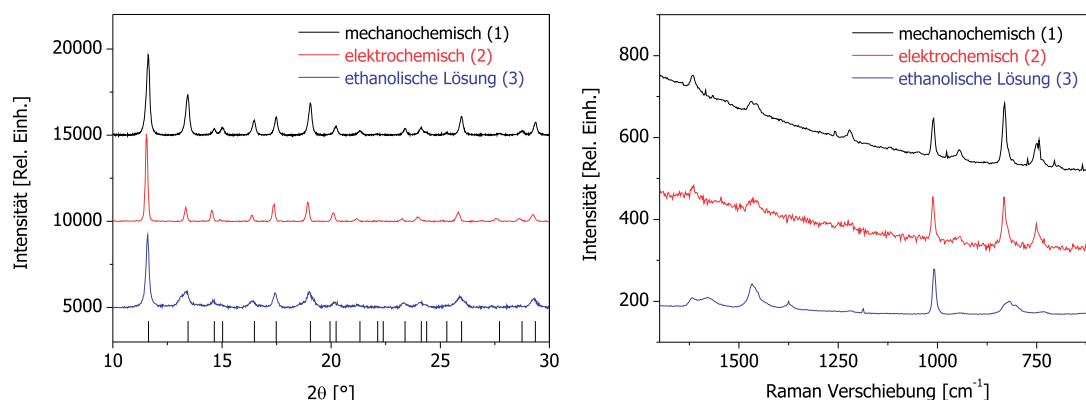


Abbildung 4.56: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben mit den theoretischen Reflexlagen (Balken), simuliert auf Basis der Kristallstruktur. Rechts: Vergleich der gemessenen Ramanspektren von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.

In den gemessenen Diffraktogrammen zeigen sich Unterschiede in den Reflexintensitäten und -breiten. Probe 3 weist eine größere Reflexbreite als die anderen Materialien auf, ein Indiz für das Vorliegen kleinerer Kristallite. Mittels der Scherrer-Gleichung [227] wurden die mittleren Kristallitgrößen der Proben aus den Diffraktogrammen berechnet. Für die Proben 1 und 2 erhält man Werte um die 50 nm, für Probe 3 hingegen bestätigend kleinere Werte um die 30 nm. Dieser Fakt wird auch durch die gemessenen Ramanspektren der Proben belegt. Die Peaks von Probe 3 sind deutlich breiter und weniger intensiv als die von 1 und 2 (s. Abb. 4.56 rechts).

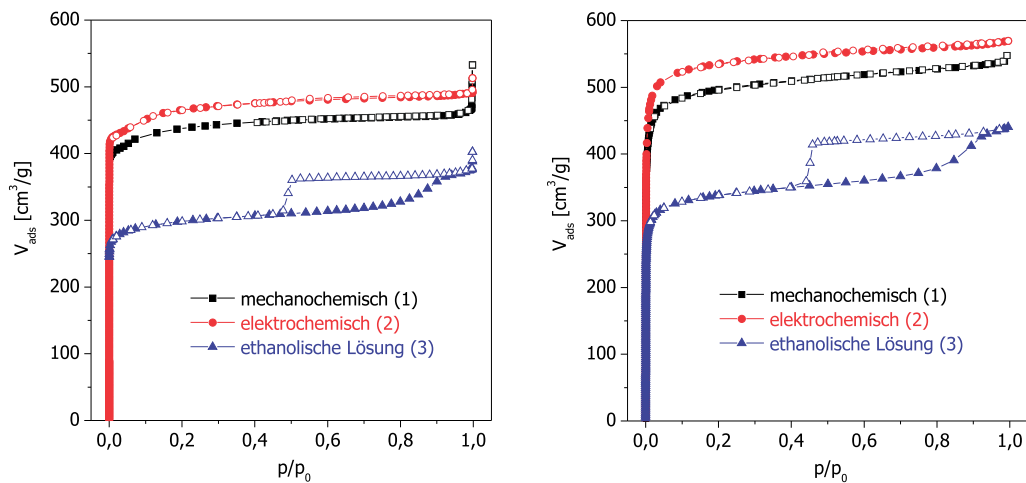


Abbildung 4.57: Vergleich der Gasadsorptionsisothermen von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben (links: Stickstoff bei 77K, rechts: Argon bei 87K). Die Adsorption ist durch gefüllte, die Desorption durch leere Symbole dargestellt.

Gasadsorptionsmessungen mit Stickstoff zeigen unterschiedliche Isothermenverläufe für die Proben (s. Abb. 4.57 links). Zum Vergleich und um einen etwaigen Einfluss des Messgases auf die Ergebnisse auszuschließen, wurden die Messungen mit Argon wiederholt (s. Abb. 4.57 rechts). Die jeweiligen N_2 - und Ar -Isothermen stimmen für eine Probe in ihrem Verlauf überein. Jedoch treten geringfügige Abweichungen in der Menge des adsorbierten Volumens auf. Dieser Effekt zeigt sich um so ausgeprägter, je höher die spezifischen Oberflächen der Proben sind. Die Produkte der mechanochemischen und elektrochemischen Synthesen besitzen Isothermen vom Typ I, welcher charakteristisch für rein mikroporöse Materialien ist. Probe 3 hingegen, hergestellt in ethanolscher Lösung, zeigt eine zweiteilige

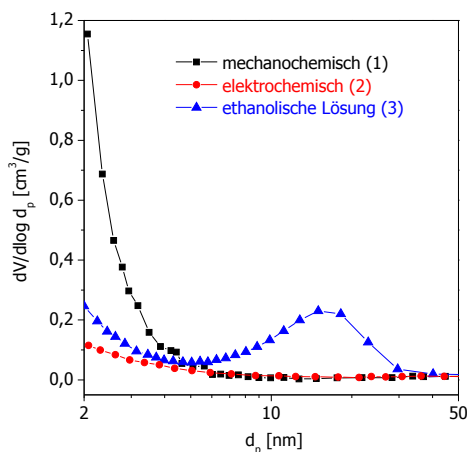


Abbildung 4.58: Die mittels BJH-Methode berechneten Größenverteilungen der Mesoporen von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.

Isotherme. Zu Beginn wird sie gut durch den Isothermentyp I beschrieben, geht dann jedoch in Typ IV über. Ihr Desorptionszweig weist eine ausgeprägte Hystereseschleife vom Typ H2 auf, ein Indiz für zusätzliche Mesoposität. Die Porengrößen-Verteilungen, berechnet aus den Stickstoff-Adsorptionsisothermen der Proben über die BJH-Methode, bestätigen dies (s. Abb. 4.58). Probe 3 zeigt eine breite Verteilung um 15 nm herum. Die Proben 1 und 2 zeigen keine Peaks im Mesoporenbereich von 2 - 50 nm. Aus den Adsorptionsisothermen wurden die spezifischen Oberflächen der Proben über das BET-Verfahren berechnet. Die Werte sind in Tab. 4.14 zusammengefasst.

Tabelle 4.14: Bestimmung der spezifischen Oberflächen SSA_{BET} von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.

Synthesemethode	Messgas	SSA_{BET} [m^2/g]
mechanochemisch	N_2 , 77K	1713
	Ar, 87K	1754
elektrochemisch	N_2 , 77K	1834
	Ar, 87K	1896
ethanolische Lösung	N_2 , 77K	1184
	Ar, 87K	1181

Die elektrochemisch synthetisierte Probe weist die höchste spezifische Oberfläche auf, wobei der mit Argon bestimmte Wert etwas größer ist. Das Material, das aus der ethanolischen Lösung erhalten wurde, besitzt dagegen die geringste Oberfläche und die Ergebnisse für Stickstoff und Argon stimmen überein. Die mechanochemisch hergestellte Probe weist nach der Aktivierung eine Oberfläche auf, deren Wert nur geringfügig unter dem des elektrochemisch synthetisierten und kommerziell erworbenen Produkts liegt und sehr viel höher als der der Probe aus ethanolischer Lösung ist.

REM-Aufnahmen (s. Abb. 4.59) zeigen für alle Proben eine relativ inhomogene Partikel-Größenverteilung sowie eine kristalline Gestalt. Für die mechano- und elektrochemisch synthetisierten Proben zeigt sich eine höhere Regelmäßigkeit der Struktur der Partikel. Bei dem aus ethanolischer Lösung erhaltenen Material scheint eine Agglomeratbildung der kleineren Partikel aufzutreten. Diese könnten zur Ausbildung von mesoporösen Domänen führen und somit die über BJH berechnete Porengrößenverteilung sowie den relativ geringen Wert der berechneten SSA_{BET} der Probe erklären. In der Literatur wird unter anderem diskutiert, dass die Gasadsorptionseigenschaften von MOFs durch morphologische Aspekte beeinflusst werden, die wiederum von der Art der Synthese abhängen [312, 313].

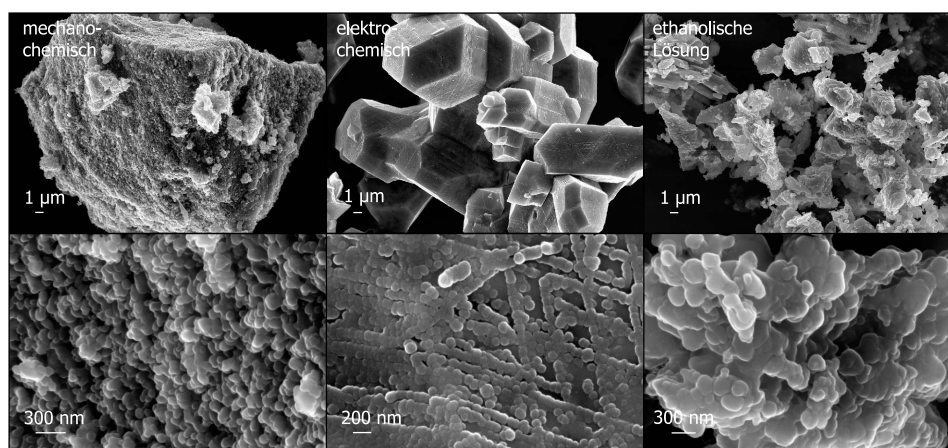


Abbildung 4.59: REM-Bilder der verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben. Die obere Reihe zeigt das generelle Aussehen der Partikel und ihre Größenverteilung. Die untere Reihe stellt die Oberflächen der Partikel detaillierter dar.

Zusammenfassend lässt sich durch den Vergleich der Eigenschaften der Produkte der verschiedenen Synthesemethoden festhalten, dass die mechanochemische Probe ähnlich gute Eigenschaften wie das kommerzielle, elektrochemische Produkt aufweist. Letzteres wird jedoch in einem aufwändigen, langwierigen Verfahren hergestellt und aktiviert [314]. Die mechanochemische Synthese hingegen führt in wesentlich kürzerer Reaktionszeit bei erheblich geringeren Kosten und Aufwand zu einem Material annähernd gleichen Qualität.

4.3.6 Templat-basierte Synthese

Im Folgenden wird die Möglichkeit vorgestellt, das MOF HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ (mit BTC = 1,3,5-Benzentricarboxylat, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3$) über eine Templat-basierte Synthese herzustellen. Als Templat dient dabei die Heteropolysäure Molybdato-phosphorsäure (MPS) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, die aus protonierten Polyoxometallat-Ionen (POMs) mit Kegginstruktur besteht. Diese besitzen eine Größe von $1 \times 1 \text{ nm}$ und passen damit genau in das Innere der Poren von HKUST-1 (s. Abb. 4.60 rechts). Die Einlagerung der Gastmoleküle erfolgt aufgrund ihrer Größe nicht durch eine postsynthetische Beladung der porösen Wirtsstruktur, sondern das MOF wird *in situ* um die Gastmoleküle herum aufgebaut. Dieser Ansatz wurde zum Vergleich auf zwei verschiedene Arten, mechanochemisch und in Lösung, durchgeführt. Die Synthese in Lösung fand reproduzierend nach Literaturangaben statt [315]. Zunächst wurden Kupfernitrats-Hexahydrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und MPS in Wasser gelöst und miteinander vereint. Im Anschluss wurde der Ligand in Ethanol gelöst und zu dem Gemisch gegeben, so dass das molare Verhältnis von Cu : BTC : MPS 1 : 1 : 0.05 betrug. Eine mechanochemische Synthese ist für dieses System bislang nicht bekannt. Da diese einen quantitativen Eduktumsatz ermöglicht, wurden dafür die Edukte zueinander in stöchiometrischen Verhältnissen entsprechend der Struktur von HKUST-1 eingesetzt (Cu : BTC : MPS = 3 : 2 : 0.05) und unter Zugabe von 0.5 ml Ethanol miteinander für 25 Minuten vermahlen.

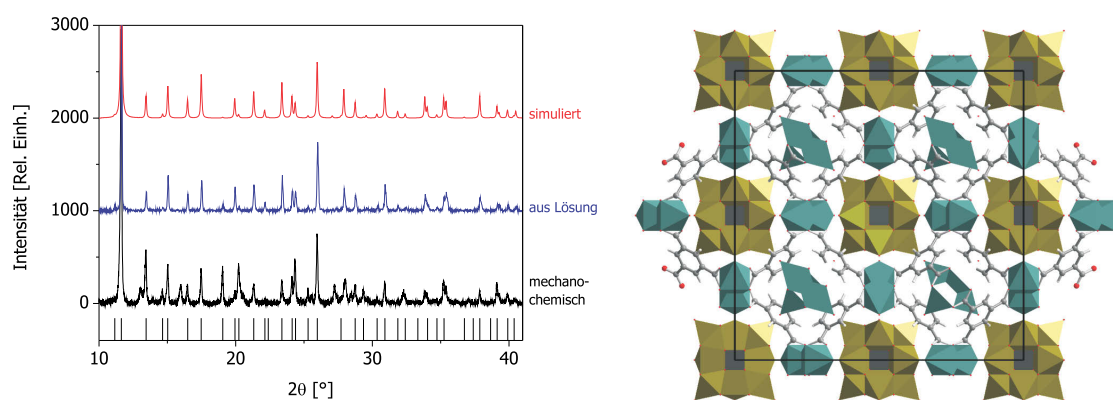


Abbildung 4.60: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme von mechanochemisch (schwarz) bzw. aus Lösung (blau) hergestellten MPS@HKUST-Proben mit dem aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramm (rot) sowie den simulierten Reflexlagen von reinem HKUST (Balken). Rechts: Darstellung der Elementarzelle von MPS@HKUST [315]. Die Farben der Atome bzw. Polyeder sind: Cu: grün, Mo: gelb, P: dunkelgrau, O: rot, C: grau, H: weiß.

Die auf die zwei unterschiedlichen Arten hergestellten Proben wurden mittels XRD untersucht. Die Diffraktogramme unterscheiden sich geringfügig voneinander und weisen Abweichungen zu den theoretischen Reflexlagen von reinem HKUST-1, simuliert auf Basis der Kristallstruktur, auf (s. Abb. 4.60 links). In der Einkristalldatenbank findet sich ein Eintrag für $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}@\text{[Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ [315]. Das aus dieser Struktur simulierte Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem der aus der Lösung hergestellten Probe gut überein.

Das simulierte Pulverdiffraktogramm findet sich auch in der mechanochemisch hergestellten Probe wieder, allerdings treten dort einige zusätzliche Reflexe auf. Diese lassen sich nicht auf die Edukte bzw. reines HKUST-1 zurückführen, stimmen jedoch mit den Reflexen überein, die bereits bei der Variation des Gegenions im anorganischen Salz beobachtet wurden (s. Abb. 4.52, S. 104). Das bei der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 aus Kupfernitrat und Trimesinsäure entstehende Nebenprodukt konnte nicht identifiziert werden.

Ein möglicher Mechanismus der Templat-basierten Synthese von HKUST-1 ist in Abb. 4.61 vorgeschlagen. Zunächst bildet sich eine Art Begegnungskomplex aus MPS und den zugegebenen Kupferionen. Dabei werden die Cu-Zentren durch die terminalen Sauerstoffatome des MPS-Moleküls in genau die Position gebracht, die sie auch im MOF besitzen [315]. Der im Anschluß zugesetzte Trimesatligand verknüpft die einzelnen Kupferzentren miteinander dann zur dreidimensionalen Gerüststruktur.

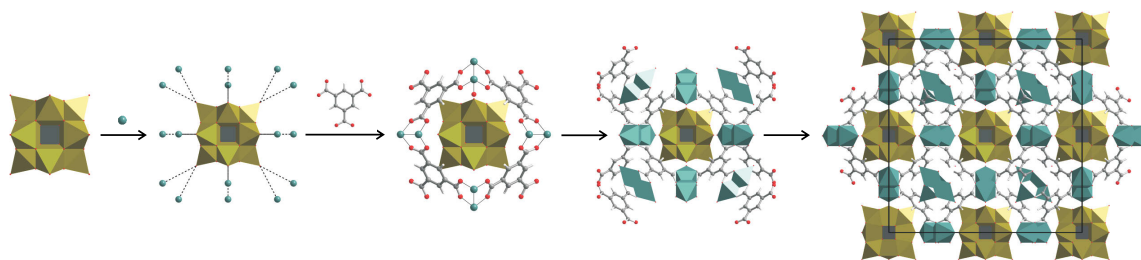


Abbildung 4.61: Links: Möglicher Mechanismus der templat-basierten Synthese von MPS@HKUST. Die Farben der Atome bzw. Polyeder sind Cu: grün, Mo: gelb, P: dunkelgrau, O: rot, C: grau, H: weiß.

Mittels dieser Templat-basierten Methode wird demnach direkt eine Inklusionsverbindung MPS@HKUST-1 hergestellt, die beispielweise für katalytische Anwendungen einsetzbar ist [316–318]. Das Material weist neben der intrinsischen katalytischen Aktivität des Trägernetzwerks HKUST-1, in dem nach Aktivierung lewis-saure Metallzentren vorliegen (s. S. 108), zusätzlich durch die eingelagerten POMs stark Brönsted-acide Zentren auf.

Die Einlagerung von POMs mit Kegginstruktur in HKUST-1 gelang zum ersten Mal 2003 mittels einer solvothermalen Synthese [319]. Die hier reproduzierte Raumtemperatursynthese wurde 2010 veröffentlicht [315]. Die vorgestellten experimentellen Ergebnisse belegen, dass diese Templat-basierte Reaktion auch in einer Kugelmühle durchgeführt werden kann.

4.4 Übertragbarkeit der optimierten Synthese: Gasadsorption von MOF-14

Wie bereits im Abschnitt „Netzwerkstrukturen (3d)“ in Kap. 4.1.4 beschrieben, konnten über das Konzept der isoretikulären Synthese die aufgefundenen mechanochemischen Synthesebedingungen von HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (BTC = 1,3,5-benzentricarboxylat, $\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6$) auf die Herstellung der Verbindung MOF-14 $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (BTB = 4,4',4''-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoat, $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6$) übertragen werden. Im Folgenden wird untersucht, ob sich durch die Anwendung der optimierten Syntheseparameter und der Aktivierungsbedingungen von HKUST-1 zusätzlich die Eigenschaften des mechanochemisch hergestellten MOF-14 verbessern lassen.

MOF-14 als strukturelles Analogon von HKUST-1 ist aus der gleichen dimeren Schaufelrad-Einheit aufgebaut. Ihre Liganden besitzen bei gleicher Topologie unterschiedliche Längen, so dass MOF-14 mit 1.6 nm einen fast doppelt so großen Porendurchmesser wie HKUST-1 (0.9 nm) aufweist. Dennoch ist die Porosität in MOF-14 geringer, da die Struktur aus zwei sich durchdringenden Netzwerken besteht. MOF-14 lässt sich durch die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat und H_3BTB bei 30 Hz in 25 Minuten synthetisieren. Mittels XRD kann die quantitative Bildung des Produkts nachgewiesen werden (s. S. 4.1.4, Abb. 4.18). Um die Übertragbarkeit der optimierten Syntheseparameter von HKUST-1 auf MOF-14 zu untersuchen, wurde die mechanochemische Herstellung bei 50 Hz wiederholt. Die bei 30 und 50 Hz synthetisierten Proben wurden mittels Stickstoffadsorption untersucht. Ihre gemessenen Isothermen sind in Abb. 4.62 dargestellt und ähneln sich stark bezüglich ihrer Form. Es zeigt sich das Vorliegen einer Überlagerung aus zwei der IUPAC-Isothermenformen. Während sie zu Beginn dem Typ I entsprechen, verlaufen

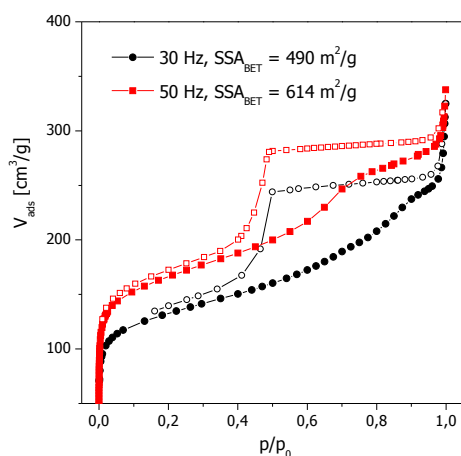


Abbildung 4.62: Vergleich der gemessenen Stickstoffisothermen von bei 30 Hz (schwarz) bzw. 50 Hz (rot) mechanochemisch synthetisiertem MOF-14 mit Angabe der nach BET berechneten spezifischen Oberflächen SSA_{BET} (Adsorption - gefüllte, Desorption - leere Symbole).

sie im hinteren Teil nach Typ IV, welcher gekennzeichnet ist durch einen Desorptionszweig mit einer ausgeprägten Hystereseschleife vom Typ H2. Diese ist bei dem bei 50 Hz hergestellten Material weniger stark ausgeprägt als bei der 30 Hz-Probe. Die mittels BET-Verfahren aus der Isotherme berechnete spezifische Oberfläche SSA_{BET} beträgt für die 30 Hz-Probe 490 m^2/g . Mit 614 m^2/g ist die SSA_{BET} des bei 50 Hz synthetisierten Materials deutlich größer. Wie bei der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 kann demnach bei MOF-14 ebenfalls eine Steigerung der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Frequenz der Kugelmühle beobachtet werden. Die mittels XRD gemessenen Diffraktogramme der bei 30 und 50 Hz synthetisierten Proben von MOF-14 sind nahezu identisch, somit können die Unterschiede in den SSA-Werten nicht durch Veränderungen in der Kristallstruktur entstanden sein.

Vielmehr ist erneut anzunehmen, dass die Differenz auf einem unterschiedlichen Grad an Porenblockierung beruht. Eine erhöhte Frequenz bedingt einen Anstieg der Reaktionstemperatur, wodurch der Anteil der in den Poren eingelagerten Essigsäure-Moleküle, die bei der Reaktion als Nebenprodukt freiwerden, sinkt. Dadurch steigt die Adsorptionskapazität des Materials und der Wert der spezifischen Oberfläche.

Um die Porenblockierung durch Essigsäure-Moleküle nachzuweisen, wurde ein Teil der Rohprodukt-Probe in Ethanol gewaschen und das unbehandelte mit dem aufgereinigten, aktivierten Material mittels verschiedener analytischer Methoden verglichen. Ein Vergleich der Diffraktogramme der unbehandelten und der gewaschenen Probe zeigt gute Übereinstimmung ihrer Reflexlagen untereinander sowie zu den aus der Kristallstruktur simulierten Reflexlagen (s. Abb. 4.63). Bestätigend sind die mittels einer Rietveld-Analyse aus den gemessenen Diffraktogrammen bestimmten Gitterparameter der beiden Proben nahezu identisch. Das Rohprodukt besitzt eine Gitterkonstante von $26.9669(28) \text{ \AA}$ und die aktivierte Probe von $27.0054(32) \text{ \AA}$. Jedoch unterschieden sich die beiden Diffraktogramme in der Breite ihrer Reflexe, was durch unterschiedliche Kristallitgrößen verursacht wird. Eine Berechnung mittels der Scherrer-Gleichung [227] bestätigt dies. Die Kristallite der Probe nach Aktivierung sind mit 120 nm deutlich größer als die des Rohprodukts mit 40 nm .

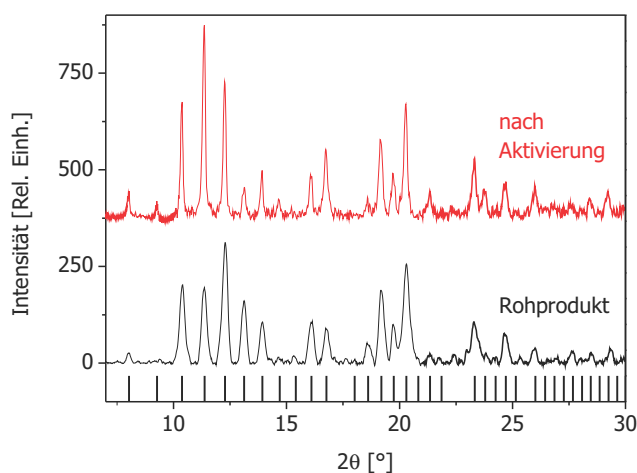


Abbildung 4.63: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme von mechanochemisch hergestelltem MOF-14 (Rohprodukt: schwarz, aktivierte Probe: rot) mit den theoretischen Reflexlagen, simuliert auf Basis der Kristallstruktur [37] (Balken).

Zusätzlich wurden IR- und Raman-Spektroskopie an den Proben durchgeführt. Im Allgemeinen weisen Raman-Spektren einen höheren Informationsgehalt bezüglich des Kohlenstoff-Gerüsts der organischen Liganden auf, wohingegen die IR-Spektroskopie geeigneter ist, um funktionelle Gruppen und intermolekulare Wechselwirkungen zu untersuchen. Wie auch bei den Diffraktogrammen der XRD-Untersuchung zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Spektren von Rohprodukt und aktivierter Probe (s. Abb. 4.64). Da für MOF-14 bislang keine Spektren publiziert wurden, wurde ein Vergleich zu MOFs ähnlicher chemischer Zusammensetzung angestellt. Die gemessenen Wellenzahlen der Proben stimmen gut mit denjenigen überein, die für die Verbindung MOF-143 angegeben wurden [320]. Diese besitzt die identische Formel $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ und ist zudem aus dem gleichen primären Netz aufgebaut wie MOF-14, allerdings liegen dort unverwobene Netze vor. Das aufgezeichnete IR-Spektrum weist zudem eine gute Übereinstimmung auf zu dem der Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{HBTB})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ [321]. Diese besitzt eine ähnliche chemische Zusammensetzung, liegt jedoch in einer niedrigeren Dimensionalität vor.

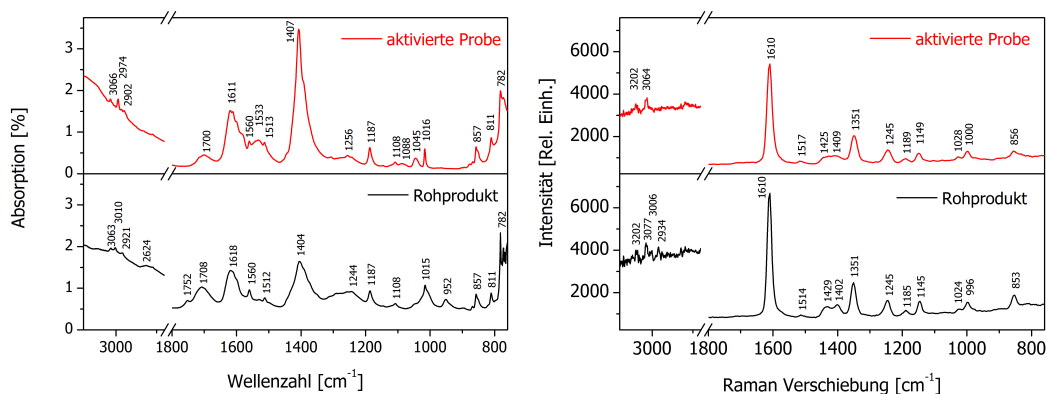


Abbildung 4.64: Vergleich der IR- (links) und Ramanspektren (rechts) von mechanochemisch synthetisiertem MOF-14 als Rohprodukt (schwarz) und nach der Aktivierung (rot).

Die Raman-Spektren der Proben vor und nach Aktivierung sind sich sehr ähnlich (s. Abb. 4.64 rechts), da diese Methode nicht sehr empfindlich auf die eingelagerten Gastmoleküle reagiert. Die gemessenen Peaks sind demnach dem Wirtsgitter zugehörig. Wie erwartet, sind die C-C-Streckschwingungen besser als im IR-Spektrum ausgebildet. Die Banden um 1610, 1515, 1425 und 1350 cm⁻¹ im Raman-Spektrum beruhen auf den C-C-Valenzschwingungen des aromatischen Ringes. Die Banden unter 1300 cm⁻¹ sind C-H-Deformationsschwingungen zuzuordnen und kennzeichnen zwei unterschiedliche Substitutionsmuster der Aromaten. Das typische Muster der 1,2-Substitution ist erwartungsgemäß stärker ausgeprägt als das der 1,3,5-Substitution, da ihr Verhältnis in dem Liganden 3 : 1 beträgt.

Die IR-Spektren geben mehr Aufschluss über die vorliegenden funktionellen Gruppen (s. Abb. 4.64 links). Die Banden um 1700 cm⁻¹ sind typisch für C=O-Valenzschwingungen, die sich in Nachbarschaft zu einem aromatischen System befinden. Die Banden bei 1560 und 1405 cm⁻¹ können den asymmetrischen and symmetrischen C-O-Valenzschwingungen einer an ein Metallion koordinierten Carboxylatgruppe zugeordnet werden. Zudem gibt die Lage und der Abstand zwischen diesen beiden einen Hinweis auf die vorliegende Koordination des Liganden, in diesem Falle bidentat verbrückend. Interessanterweise zeigt das Rohprodukt im Gegensatz zum aktivierten Material eine zusätzliche Bande bei 1752 cm⁻¹, die gewöhnlich bei C=O-Gruppen von aliphatischen Carbonsäuren auftritt. In Kombination mit den Banden bei 2624 (O-H-Streckschwingung) und 952 cm⁻¹ (O-H ··· O-Deformationsschwingung), die ebenfalls nur in der unbehandelten Probe auftreten, liefert dies einen Beweis für die Präsenz von über Wasserstoffbrücken gebundener Essigsäure in den Poren der Verbindung. Im Gegensatz dazu zeigt die aktivierte Probe zusätzliche Peaks bei 1045, 1090 und 2974 cm⁻¹, die dem Lösungsmittel Ethanol zugeordnet werden können.

Thermoanalytische Untersuchungen (s. Abb. 4.65) wurden an einer Anlage durchgeführt, die an ein Massenspektrometer gekoppelt war, um die während des Aufheizens entstehenden Gase zu untersuchen. Essigsäure besitzt ein Molekulargewicht von 60 g/mol. Während in der aktivierten Probe kein Signal bei dieser Masse detektiert werden konnte, zeigt das Rohprodukt einen deutlichen Ionenstrom in einem Temperaturbereich von 200 - 300°C (s. Abb. 4.65 rechts). Der Gewichtsverlust der Probe beträgt in diesem Bereich ca. 7 %, was einer Menge von 0.022 mmol Essigsäure entspricht.

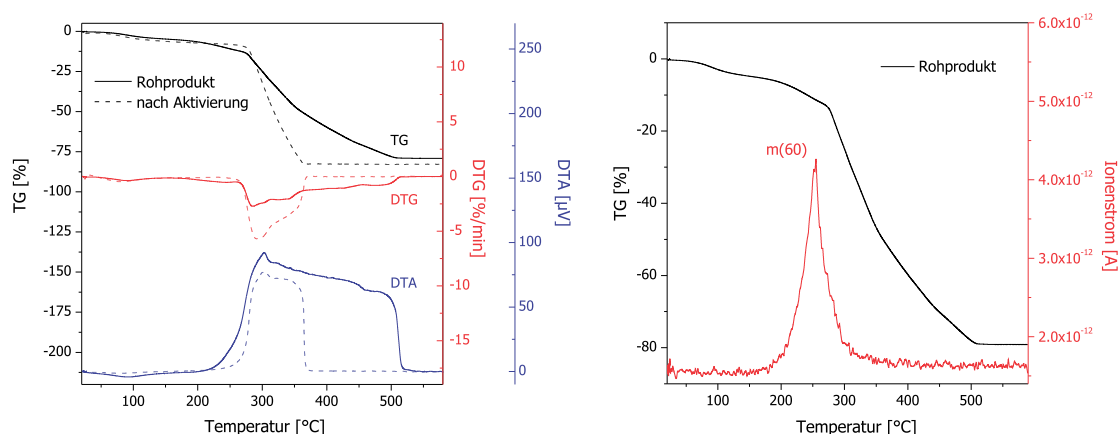


Abbildung 4.65: Links: Thermoanalytische Untersuchungen an mechanochemisch synthetisiertem MOF-14 vor (durchgehende Linien) und nach Aktivierung (gestrichelte Linien). TG-Kurven sind in schwarz, DTG-Kurven in rot und DTA-Kurven in blau dargestellt. Rechts: Die TG-Kurve des Rohprodukts (schwarz) in Korrelation mit dem simultan aufgezeichneten Ionenstrom-Signal des m/z -Verhältnisses 60 (Essigsäure).

Der Gesamtgewichtsverlust der Proben beträgt 79 % im Rohprodukt und in der aktivierten Probe 83 %. Bei beiden Proben verläuft dieser in zwei Stufen. Die erste Stufe korreliert mit einem endothermen DTA-Effekt, der auf der Abgabe von Lösungsmittel beruht und bei beiden Proben bei ähnlichen Temperaturen beendet ist (Rohprodukt: 175°C, aktivierte Probe: 150°C). Die zweite Stufe des Gewichtsverlusts korreliert mit mehreren sich überlagernden exothermen DTA-Effekten und beruht auf der Zersetzung der Netzwerkstruktur mit Verbrennung von organischen Fragmenten. Diese beginnt bei beiden Proben bei ca. 200°C. Die Verbrennung ist bei der aktivierten Probe bei 380°C, im Rohprodukt hingegen erst bei einer sehr viel höheren Temperatur von 560°C beendet.

Die mittels Stickstoffadsorption gemessenen Isothermen der Proben vor und nach Aktivierung sind in Abb. 4.66 links dargestellt. Aus ihnen wurden die spezifischen Oberflächen über das BET-Verfahren (SSA_{BET}) bestimmt. Für das Rohprodukt erhält man einen Wert SSA_{BET} von 614 m²/g. Nach der Aktivierung verdoppelt sich dieser auf 1215 m²/g. Damit ist der finale Wert zwar kleiner als in der Literatur beschrieben (1502 m²/g), allerdings wurde letzterer mittels des Langmuir-Verfahrens bestimmt, welches stets größere Werte als BET liefert. Die deutlichen Unterschiede in den Werten der spezifischen Oberflächen zwischen dem Rohprodukt und der aktivierten Probe können nicht durch Veränderungen in der Kristallstruktur entstanden sein, da die gemessenen Diffraktogramme übereinstimmen (s. Abb. 4.63).

Die Differenz der SSA-Werte vor und nach Aktivierung beruht vielmehr auf einer Blockierung der Mikroporen im Rohprodukt. Verursacht wird diese durch Essigsäure-Moleküle, die als Nebenprodukt bei der mechanochemischen Synthese entstehen und in den Poren des MOFs eingelagert werden. Die thermoanalytischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen haben bewiesen, dass diese Porenblockierung durch den Waschschritt aufgehoben wird. Die Mikroporen werden von den Gastmolekülen geleert und zugänglich für das Messgas Stickstoff, wodurch die spezifische Oberfläche der aktivierten Probe steigt.

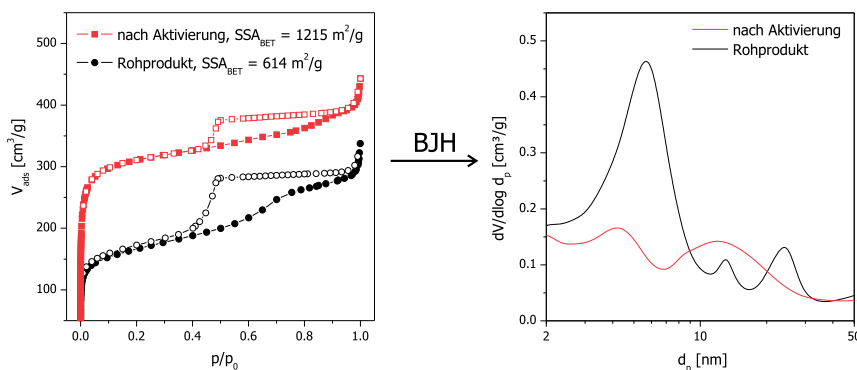


Abbildung 4.66: Links: Stickstoffisothermen von mechanochemisch synthetisierten MOF-14 vor (schwarz) und nach Aktivierung (rot) mit Angabe der nach BET berechneten spezifischen Oberflächen SSA_{BET} . Die Adsorption ist durch gefüllte, die Desorption durch leere Symbole dargestellt. Rechts: Die aus den Isothermen nach BJH berechnete Mesoporengrößenverteilung von MOF-14-Proben vor (schwarz) und nach Aktivierung (rot).

Beide gemessenen Isothermen stellen eine Überlagerung aus zwei IUPAC-Isothermenformen dar (s. Abb. 4.66 links). Während sie zu Beginn dem Typ I entsprechen, zeigen sie später den Verlauf von Typ IV, gekennzeichnet durch einen Desorptionszweig mit einer ausgeprägten Hystereseschleife vom Typ H2. Wie bereits bei HKUST-1 besprochen, ist dies charakteristisch für das Vorliegen von Mesoporen und beruht auf dem Auftreten von Kapillarkondensation. Diese Mesoporosität tritt zusätzlich zu der Mikroporosität auf, die aus der Kristallstruktur der Verbindung resultiert. Um diesen Aspekt näher zu charakterisieren, wurden aus den aufgezeichneten Stickstoffadsorptionsisothermen die Größenverteilung der Mesoporen mithilfe der klassischen BJH-Methode (Barret-Joyner-Halenda) berechnet (s. Abb. 4.66 rechts). Für das Rohprodukt ergibt sich ein zentraler Mesoporenpeak bei einer Größe von ungefähr 6 nm. Diesem folgen zwei weitere, kleinere Peaks bei 13 und 25 nm Porendurchmesser. Da das gemessene Pulverdiffraktogramm der Probe in Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm aus der Kristallstruktur ist, können diese Mesoporen nicht intrinsisch aus dem Kristallgitter stammen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass diese Mesoporen als gestörte amorphe Bereiche geformt werden. Solche Domänen könnten z.B. aus lokalen Schmelzprozessen resultieren, die während der mechanochemischen Reaktion in der Kugelmühle auftreten können. Da die berechnete Porengrößenverteilung jedoch relativ eng ist, wird angenommen, dass die Mesoporosität aus einem relativ geordneten Agglomerat-Zusammenschluss von kleineren Untereinheiten resultiert. Die Stickstoffisotherme der aktivierten Probe (s. Abb. 4.66 links) unterscheidet sich zu der des Rohprodukts durch eine Verkleinerung der Hystereseschleife, jedoch verschwindet diese nicht gänzlich.

Weiterhin erhöht sich die spezifische Oberfläche der Probe auf den doppelten Wert. Diese beiden Phänomene scheinen durch verschiedene Prozesse verursacht zu werden. Die berechnete BJH-Porengrößenverteilung der aktivierten Probe zeigt anstelle des dominanten Peaks bei 6 nm zwei kleinere Peaks bei 4 und 12 nm Porendurchmesser. Obwohl deren Intensitäten deutlich schwächer sind, gibt dies Aufschluss darüber, dass eine restliche Mesoporensität der Probe auch nach der Aktivierung zurückbleibt. Dies lässt sich damit erklären, dass die agglomerierte Struktur der MOF-14-Kristallite während der Aktivierung nicht komplett zerstört wird. Jedoch scheint sich die Packung der verbleibenden Agglomerate durch die Behandlung mit Ethanol zu verändern. Bestätigend wurde über die Scherrer-Gleichung aus den Pulverdiffraktogrammen eine durch die Aktivierung wachsende Kristallitgröße berechnet (s. S. 117).

Um zu belegen, dass die durch die Aktivierung ansteigende Oberfläche auf einer Reinigung der Mikroporen beruht, wurde eine Analyse der Mikroporenregion der Adsorptionsisothermen durchgeführt. Dazu wurde das DFT-Werkzeug der Software ASAP 2020 V3.05 genutzt. Zwar gibt es für MOFs bislang noch keine passenden Berechnungs-Kernels, aber erste Versuche DFT-Berechnungen an MOFs durchzuführen, wurden kürzlich veröffentlicht [266]. Für die Berechnungen wurden die Annahmen eines Adsorptionspotentials von N_2 auf einer oxidischen Oberfläche und einer zylindrischen Porengeometrie getroffen. Diese Parameter führten zu der besten Übereinstimmung von gemessener und theoretisch berechneter Isotherme (s. Fit-Kurve, Abb. 4.67 links). Die Standardabweichungen des Fits betrugen für das Rohprodukt $0.60266 \text{ cm}^3/\text{g}$ und für die aktivierte Probe $2.00007 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der Einsatz anderer Parameter wie z.B. Schlitzporen-Geometrie oder Kohlenstoffoberfläche führten zu sehr viel schlechteren Ergebnissen.

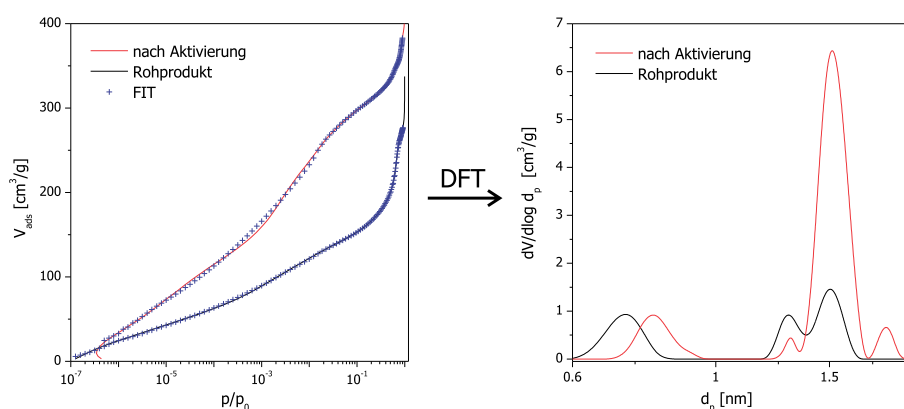


Abbildung 4.67: Links: Darstellung der für die Berechnungen verwendeten Adsorptionsisothermen der Proben vor (schwarz) und nach der Aktivierung (rot) und die erhaltenen Fit-Kurven (blau). Rechts: Die über DFT berechnete Mikroporengrößenverteilung von MOF-14-Proben vor (schwarz) und nach der Aktivierung (rot).

Für die unbehandelte Probe erhält man im Mikroporenbereich drei Peaks bei etwa 0.7, 1.3 und 1.5 nm (s. Abb. 4.67 rechts). Diese Werte stehen in Übereinstimmung mit denen der realen Porenstruktur im Kristallgitter von MOF-14. Die Struktur besitzt Poren mit einem Durchmesser von 1.6 nm (entsprechend dem intensivsten Peak), deren Öffnungen Dimensionen von 0.8 und 1.4 nm aufweisen.

Die aus der Kristallstruktur stammende Porengrößenverteilung wird erwartungsgemäß auch in der aktivierten Probe beobachtet (s. Abb. 4.67 rechts). Die Intensität des Peaks bei 1.5 nm steigt deutlich an. Dies bestätigt, dass die Aktivierung durch eine Leerung von Poren genau dieser Größe verursacht ist und aus dem Entfernen der Gastmoleküle besteht. Die Intensität der anderen beiden Peaks verändert sich nur unwesentlich, was belegt dass die Essigsäure fast ausschließlich in den 1.5 nm großen Poren eingelagert wird. Die durch die Aktivierung freiwerdenden Mikroporen bedingen den starken Anstieg der SSA_{BET} .

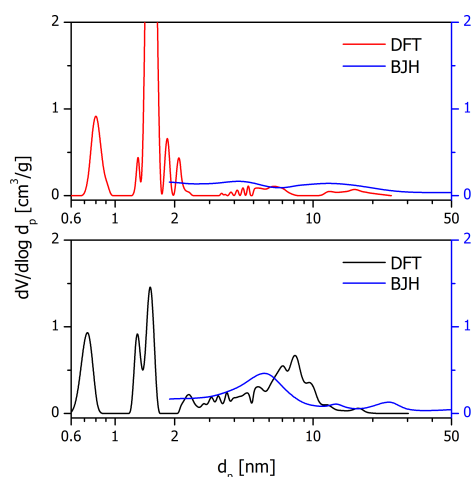


Abbildung 4.68: Vergleich der berechneten Porengrößenverteilung nach BJH-Methode (blau) mit der DTF-Methode für MOF-14-Proben vor (schwarz) und nach der Aktivierung (rot).

Vergleicht man die über die BJH-Methode berechnete Größenverteilung des Mesoporenbereichs mit den DFT-Berechnungen, zeigt sich eine gute Übereinstimmung (s. Abb. 4.68). Die DFT-Ergebnisse zeigen für beide Proben geringfügig größere Werte. Die Unterschätzung der Porenweite bei engen Mesoporen ist ein bei der BJH-Methode bekanntes Phänomen [322] und beruht auf dem Aspekt, dass sie als makroskopische, thermodynamische Methode nicht das Adsorptionspotential bei den Berechnungen berücksichtigt.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse belegen, dass die für HKUST-1 aufgefundenen optimierten Parameter der mechanochemischen Synthese sowie die Aktivierungsbedingungen als eine generelle Methode betrachtet werden können, um MOFs mit hohen spezifischen Oberflächen

und großen Adsorptionskapazitäten herzustellen. Dies wurde am Beispiel der Verbindung MOF-14 gezeigt, für die nach Aktivierung ein SSA -Wert von $1215 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht wurde. Da der mechanochemische Zugang zu diesem MOF bislang gänzlich unbekannt war, wurden die Ergebnisse 2012 veröffentlicht [323]. Bezüglich der Adsorptionseigenschaften gab es bis dato lediglich eine Angabe zur SSA der Verbindung. Der Wert von $1502 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde mit dem für MOFs eher unüblichen Langmuir-Verfahren bestimmt [37], welches bekanntermaßen zu deutlich höheren Werten als die BET-Methode führt. Deshalb werden die Werte als vergleichbar betrachtet. Erst jüngst zu Beginn des Jahres 2013 wurde eine weitere Untersuchung zur Gasadsorption in MOF-14 veröffentlicht [324]. Der dort erreichte Wert der SSA_{BET} von $1398 \text{ m}^2/\text{g}$ fällt geringfügig größer aus als der der eigenen Untersuchungen. Allerdings wurde die dort hergestellte Probe mittels einer deutlich aufwändigeren solvothermalen Synthesemethode erhalten. Die Synthese erforderte die Zugabe von Natronlauge und Pyrazin und benötigte 96h bei 110°C im Autoklaven. Zudem erfolgte eine Aktivierung durch einen Lösungsmittelaustausch von Dimethylformamid gegen Chloroform, der 72h dauerte. Über die mechanochemische Synthese wurde hingegen in wesentlich kürzerer Zeit und bei geringerem Aufwand und Kosten ein Material erhalten, dass eine ähnlich hohe Qualität bezüglich der Gasadsorptionseigenschaften aufweist.

Kapitel 5

Einlagerung von Solvensmolekülen

MOFs sind nicht nur in der Lage große Kapazitäten an Gasen in ihren Poren zu adsorbieren, wie in den vorangegangenen Kapiteln 4.3 und 4.4 an den Beispielen HKUST-1 und MOF-14 gezeigt wurde. In Folgendem wird die Anwendungsmöglichkeit von MOFs zur Einlagerung von Solvensmolekülen vorgestellt. Aufgrund ihrer chemischen Vielseitigkeit zeigen viele der Verbindungen hierbei ein selektives Sorptionsverhalten bezüglich Größe, Form und/oder Hydrophilität/-phobizität der Gastmoleküle. Zudem können durch die leichte Porenfunktionalisierbarkeit gezielt Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Gastmolekül implementiert werden. Deshalb sind MOFs neben der Anwendung als Speichermaterial für Flüssigkeiten, auch für selektive Trennungen von Gemischen (z.B. als Trägermaterial bei flüssigkeitschromatographischen Methoden) einsetzbar.

5.1 Verwendete Solventien

Die Tabelle in Abb. 5.1 bietet einen Überblick über die eingesetzten Lösungsmittel, angeordnet nach steigendem molarem Volumen. Neben den protisch-polaren Lösungsmitteln Essigsäure, Ethanol, 1- und iso-Propanol, wurden zudem als unpolares Solvens 1-Octanol und als aprotischer Vertreter 1,4-Dioxan untersucht.



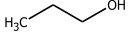

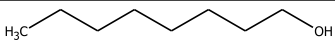

Solvens	Formel	Strukturformel	mol. Volumen
Essigsäure	CH_3COOH		56 cm ³
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		59 cm ³
1-Propanol	$1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$		75.5 cm ³
iso-Propanol	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$		76 cm ³
1-Octanol	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$		88.5 cm ³
1,4-Dioxan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$		158 cm ³

Abbildung 5.1: Überblick der Solventien, die zur Einlagerung in MOFs untersucht wurden.

5.2 Solvate von Kupferisonicotinat

Isonicotinsäure (INS, $C_5H_4N(COOH)$) ist ein gut geeigneter Ligand, um dreidimensionale Strukturen aufzubauen. Die funktionellen Stellen (Carboxylgruppe und Pyridyl-Stickstoffatom als N-Donor) befinden sich entgegengesetzt zueinander in 1,4-Position am aromatischen Ring, weshalb dieses Molekül eine ideale Architektur aufweist, um Metallzentren zu regelmäßigen Netzwerkstrukturen zu verbrücken. Bei der mechanochemischen Umsetzung von INS mit Kupferacetat im molaren Verhältnis von 1:2, zeigt sich in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsparameter (z.B. Temperatur, Zugabe von Solventien) eine große Variabilität in der Produktbildung. Wird die mechanochemische Umsetzung als liquid-assisted grinding (LAG) unter Zugabe einer geringen Menge von Wasser oder Natronlauge bei der Feststoff-Reaktion durchgeführt (s. Kap. 4.2.2, S. 90f.), ist die Bildung des Kupferdiisonicotinat-Tetrahydrats $[Cu(INS)_2(H_2O)_4]$ zu beobachten. Die Struktur besteht aus isolierten Komplexen und ist in Kap. 4.1.1 „Monomolekulare Komplexverbindungen (0d)“ (s. S. 59f.) detailliert beschrieben.

Die Verbindung $[Cu(INS)_2(H_2O)_4]$ kann als Vorstufe zur Herstellung von dreidimensional-verknüpften Netzwerkstrukturen eingesetzt werden (s. Kap. 4.1.5 „Vernetzung von Precursoren zu MOFs“, S. 74ff.). Durch kurzes Tempern bei $150^\circ C$ wird die Verbindung über die Zwischenstufe $[Cu(INS)_2]_n \cdot 2n H_2O$ in die vollständig desolvatisierte Phase $[Cu(INS)_2]_n$ umgewandelt (s. Abb. 5.2). Die dreidimensionale Gerüststruktur besitzt ein kanalartiges Porensystem. Im Dihydrat beinhaltet dieses die Wassermoleküle. Die desolvatisierte Form weist eine zugängliche Porosität von 23 %, berechnet aus der Kristallstruktur [279, 280]

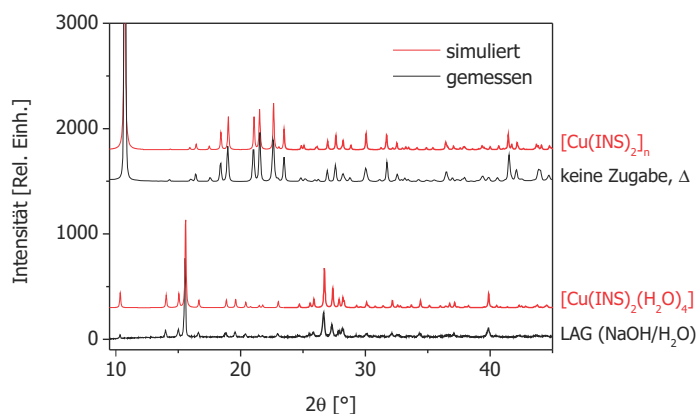


Abbildung 5.2: Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der mechanochemischen Umsetzung von Kupferacetat und Isonicotinsäure (INS) in Abhängigkeit von der Art der zugesetzten Flüssigkeit. Vergleich der gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den theoretischen Diffraktogrammen (rot), simuliert auf Basis der entsprechenden Kristallstrukturen bei der thermischen Umwandlung von $[Cu(INS)_2(H_2O)_4]$ bzw. $[Cu(INS)_2]_n \cdot n CH_3COOH$ in die desolvatisierte Phase $[Cu(INS)_2]_n$.

auf. Wird die mechanochemische Umsetzung als reine Trockenvermahlung ohne Zugabe von Flüssigkeit durchgeführt, entsteht eine Verbindung, deren Diffraktogramm nicht in der Pulverdatenbank verzeichnet ist. Der Vergleich mit theoretischen Diffraktogrammen, simuliert auf Basis entsprechender Strukturen aus der Einkristalldatenbank, führt ebenfalls zu keiner Übereinstimmung. Das gemessene Diffraktogramm weist jedoch Ähnlichkeit zu der Simulation aus der Struktur von $[Cu(INS)_2]_n$ [49] auf. Durch Tempern der unbekannten Phase entsteht letztere Verbindung phasenrein (s. Abb. 5.2).

Die Beobachtung des Entstehens der unbekannten Phase (1) ist bereits in der Literatur beschrieben [194], jedoch wurden weder eine Strukturlösung noch weitere Charakterisierungen vorgenommen. Es wird vermutet, dass es zur Einlagerung von Essigsäure-Molekülen in die Poren kommt, welche als Nebenprodukt bei der mechanochemischen Umsetzung frei werden. Um diese Annahme zu stützen, wurde die Reaktion unter Zugabe einer geringen Menge an Essigsäure zu dem trocken Eduktgemisch wiederholt (2). Zudem wurde ein Teil der desolvatisierten Probe in Essigsäure suspendiert (3). Die gemessenen Diffraktogramme der Proben 1-3 sind identisch und stimmen in ihren Reflexlagen überein (s. Abb. 5.3 links). Dies belegt, dass in jedem der drei Experimente das gleiche Produkt entstanden ist und bestätigt die Vermutung, dass es sich bei der unbekannten Phase um das Essigsäure-Solvat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n CH}_3\text{COOH}$ handelt. Da zudem die Reflexintensitäten der gemessenen Diffraktogramme aller drei Proben sehr ähnlich sind, ist anzunehmen dass die Menge x der eingelagerten Essigsäuremoleküle in den Proben identisch ist und dem maximalen Wert entspricht.

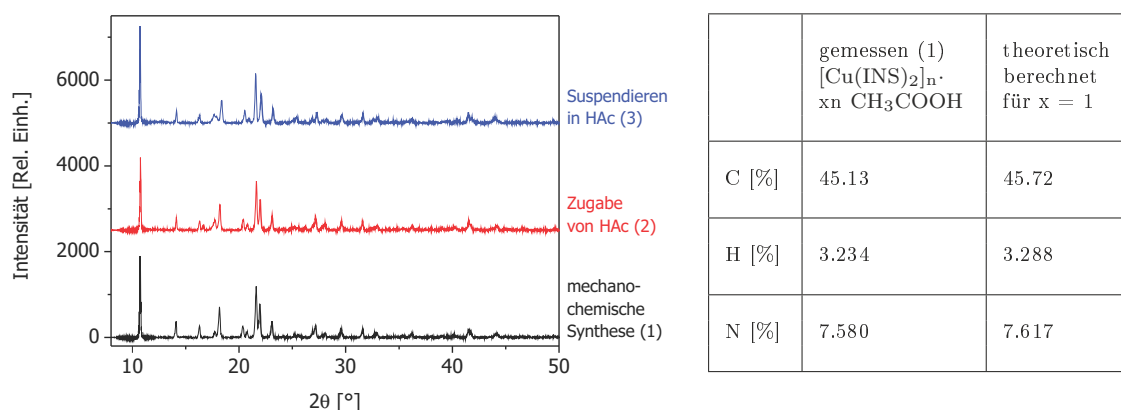


Abbildung 5.3: Links: Entstehung des gleichen Produkts $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n CH}_3\text{COOH}$ bei der mechanochemischen Umsetzung von Kupferacetat und Isonicotinsäure. Vergleich der gemessenen Diffraktogramme des Rohprodukts der mechanochemischen Synthese (1, schwarz), des Produkts bei Zugabe von Essigsäure (HAc) vor der Reaktion (2, rot) und des Rohprodukts nach dem Suspendieren in Essigsäure (3, blau). Rechts: Vergleich der Elementaranalyse von Probe (1) mit den theoretischen Werten für die Summenformel $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n CH}_3\text{COOH}$ mit $x = 1$.

Eine Elementaranalyse der Probe 1 ergab einen Gehalt von C: 45.13 %, H: 3.234 % und N: 7.580 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für einen Essigsäure-Gehalt von $x = 1$ (C: 45.72 %, H: 3.29 %, N: 7.62 %). Die Struktur besitzt demnach die Summenformel $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$. Dies bedeutet, dass die Verbindung für jede strukturelle Untereinheit $[\text{Cu}(\text{INS})_2]$ genau ein Molekül Essigsäure aufnimmt. Die Gastmoleküle sind dabei in den Poren des MOFs eingelagert.

Mit Kenntnis des über die Elementaranalyse bestimmten Gastmolekül-Gehalts wurde eine ab-initio-Strukturlösung aus den Röntgen-Pulverdaten vorgenommen. Dazu wurde das gemessene Diffraktogramm zunächst indiziert. Die Programme EXPO [231] und FOX [230], die unterschiedliche Berechnungs-Algorithmen nutzen, bestimmten annähernd identische Gitterkonstanten, wodurch das Ergebnis als zuverlässig betrachtet werden kann. Als Raumgruppe wurde in beiden Fällen Cc identifiziert, welche auch in den literaturbekannten Strukturen der Verbindung vorliegt. Ein Vergleich der indizierten Elementarzelle mit denen der desolvatisierten Form $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und des Dihydrats aus der Einkristalldatenbank weist eine gute Plausibilität der einzelnen Gitterparameter auf (s. Tab. 5.1).

Tabelle 5.1: Vergleich der Einträge von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ (1) und $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 2n \text{H}_2\text{O}$ (2) aus der Einkristalldatenbank mit der indizierten Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$ (3).

	Gastmolekül	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Raumgruppe	Ref.
1	-	4.944	24.815	11.110	98.19	1349.1	Cc	[281]
2	2 H ₂ O	4.997	24.971	11.100	98.86	1368.5	Cc	[283]
3	1 CH ₃ COOH	5.175	25.053	11.031	100.15	1407.7	Cc	

Als Tendenz ist erkennbar, dass mit zunehmender Größe des Gastmoleküls (1<2<3) das Volumen der Elementarzelle steigt. Während die Gitterparameter a, b und β dabei systematisch zunehmen, sinkt der Wert für die c-Achse. $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ gehört somit zu den MOFs, die einen sogenannten breathing effect aufweisen, d. h. die Gitterkonstanten des Wirtsgitters passen sich reversibel an eingelagerte Gastmoleküle an. Ermöglicht wird dies durch den Liganden Isonicotinsäure, der bei ausreichender Starrheit für eine stabile Netzwerkstruktur zusätzlich eine entsprechende Flexibilität besitzt, um der Struktur eine gewisse Toleranz zu erlauben.

Unter Vorgabe der ermittelten Elementarzelle und eines geeigneten Strukturmodells wurde eine Strukturlösung vorgenommen. Das Startmodell bestand aus der kleinsten chemischen Einheit der desolvatisierten Phase $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ sowie einem Molekül Essigsäure. Innerhalb einer Stunde konnte die Struktur mittels FOX [230] auf einem PC gelöst werden. Der Vergleich des gemessenen Diffraktogramms des mechanochemisch synthetisierten Essigsäure-Solvats $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$ mit dem aus der Strukturlösung simulierten Diffraktogramm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (s. Abb. 5.4 links). Die Struktur des Solvats ist in Abbildung 5.4 rechts dargestellt. Die Essigsäuremoleküle befinden sich mittig in den quadratischen Porenkanälen. Sie bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den freien Carboxylatsauerstoffatomen der Isonicotinatliganden aus (O...O-Abstand 2.760 Å).

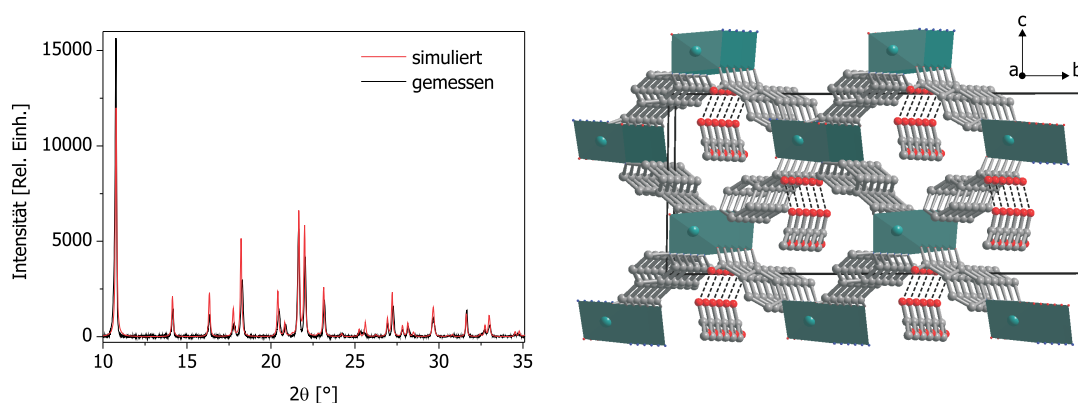


Abbildung 5.4: Links: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms (schwarz) und des aus der Strukturlösung simulierten Diffraktogramms (rot) von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$. Rechts: Darstellung der Elementarzelle der Strukturlösung mit Blickrichtung entlang der a -Achse (CuN_2O_3 -Polyeder: grün, N: blau, O: rot, C: grau, H: nicht abgebildet). Die zwischen Wirtsgitter und Gastmolekül gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Die durch den breathing effect entstehende Gitteraufweitung ist limitiert. In der Literatur ergibt sich zwischen desolvatisierter Verbindung und dem voluminösesten Solvat ein Grenzwert der Volumenexpansion von 6 % [49]. Die bereits bekannten Solvate von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ haben die Lösungsmittel Wasser, Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH) bzw. 1-Propanol (1-PrOH) in ihren Poren eingelagert. In Tabelle 5.2 sind ihre Gitterparameter mit denen der desolvatisierten Form sowie denen des mechanochemisch hergestellten Essigsäure(HAc)-Solvats verglichen. Die Literaturwerte sind nach steigendem Volumen der Elementarzelle sortiert, wobei eine systematische Zunahme der Gitterparameter a und β beobachtet werden kann.

Tabelle 5.2: Vergleich der Gitterparameter der Verbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und deren bislang bekannter Solvate mit denen des mechanochemisch synthetisierten Essigsäure-Solvats.

Gastmolekül	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]	Ref.
1 MeOH	4.921(1)	25.142(2)	10.801(1)	96.920(1)	1326.7(2)	[49]
-	4.944(1)	24.815(5)	11.110(2)	98.19(2)	1349.1(5)	[281]
2 H ₂ O	4.9967(5)	24.971(2)	11.1001(10)	98.862(10)	1368.5(2)	[283]
1 EtOH	5.033(1)	24.855(5)	11.176(2)	99.35(3)	1379.4(5)	[325]
0.75 1-PrOH	5.165(1)	24.466(2)	11.585(1)	101.559(1)	1434.5(2)	[49]
1 HAc	5.175	25.053	11.031	100.15	1407.7	

Anhand der Herstellung verschiedener Solvate der Verbindung wurde untersucht, ob eine größere Aufweitung des Porensystems als bislang bekannt erreicht werden kann. Dazu wurden die Lösungsmittel Ethanol (EtOH), iso-Propanol (i-PrOH), 1-Propanol (1-PrOH), 1-Octanol (OctOH) und Dioxan eingesetzt. Anhand von Ethanol und 1-Propanol sollte zudem die Reproduzierbarkeit bereits bekannter Solvat-Strukturen über den mechanochemischen Ansatz überprüft werden.

Die Reinheit des mechanochemisch synthetisierten Materials wurde nach gründlicher Aufreinigung (Waschen, Tempern) mittels XRD und TA-MS nachgewiesen. Zur Herstellung der Solvate wurde die vollständig desolvatisierte Verbindung für eine Stunde mit den entsprechenden Lösungsmitteln imprägniert.

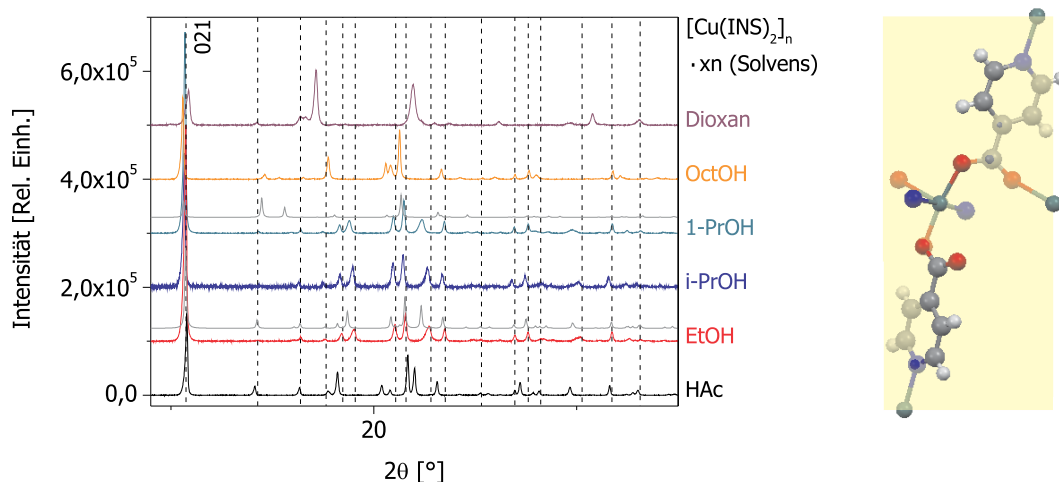


Abbildung 5.5: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der verschiedenen Solvate mit den simulierten Reflexlagen (gestrichelte Linien) aus der Struktur des vollständig desolvatisierten $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ (schwarz: Essigsäure HAc, rot: Ethanol EtOH, blau: iso-Propanol i-PrOH, grün: 1-Propanol 1-PrOH, orange: Octanol OctOH, lila: Dioxan). Zum Vergleich sind zudem die aus den Kristallstrukturen simulierten Diffraktogramme eines bekannten EtOH- bzw. 1-PrOH-Solvats in grau dargestellt. Rechts: Darstellung der 021-Ebene (gelb) in der Formeleinheit von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$.

Die getrockneten Proben wurden mittels XRD untersucht (s. Abb. 5.5 links). Erwartungsgemäß weist die erhaltene Reihe der gemessenen Diffraktogramme einige Gemeinsamkeiten auf. Der 021-Reflex ist in allen Diffraktogrammen (außer bei Dioxan) der intensivste Reflex und liegt bei nahezu identischen 2θ -Werten. Die zugehörige 021-Ebene (s. Abb. 5.5 rechts) beinhaltet das zentrale Kupferion der Struktur und somit das Atom mit dem stärksten Streuvermögen. Die Diffraktogramme der Solvate von EtOH, i-PrOH und 1-PrOH ähneln sich sehr stark. Dies wird durch den ähnlichen Raumbedarf der Lösungsmittelmoleküle sowie dem Vorliegen ähnlicher elektronischer Zustände erklärt. Ein Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen von Kristallstrukturen aus der Datenbank zeigt für das EtOH-Solvat geringe und für das 1-PrOH-Solvat starke Abweichungen. Die starke Ähnlichkeit der Diffraktogramme der drei Solvate zu der desolvatisierten Phase lässt vermuten, dass der interkalierte Solvens-Anteil gering ist. Das Diffraktogramm des HAc-Solvats weist im Vergleich zu denen der kurzkettigen Alkohole signifikante Unterschiede auf, obwohl der Raumbedarf der Gastmoleküle sehr ähnlich ist. Der elektronische Einfluss der Carboxylatgruppe bedingt deutliche Verschiebungen der Lage von einigen Reflexen. Die Diffraktogramme der Solvate von OctOH und Dioxan unterscheiden sich stark von denen der anderen Lösungsmittel und der desolvatisierten Phase. Die intensivsten Reflexe sind anwesend, jedoch teilweise weit verschoben. Dies ist mit der höheren Molekülgröße dieser Solventien erklärbar, die eine stärkere Verschiebung der Gitterparameter verursacht.

Die Diffraktogramme der Solvate wurden ebenfalls einer Indizierung unterzogen. Die mittels FOX [230] erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Vergleich der indizierten Elementarzellen der Solvate $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n}$ (Solvens).

Solvens		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V [Å ³]
EtOH	C ₂ H ₅ OH	4.954	24.763	11.136	98.35	1352
i-PrOH	i-C ₃ H ₇ OH	4.983	24.753	11.179	98.68	1363
1-PrOH	1-C ₃ H ₇ OH	4.997	24.733	11.246	99.22	1372
HAc	CH ₃ COOH	5.177	25.035	11.008	101.11	1404
OctOH	C ₈ H ₁₇ OH	5.237	23.064	12.384	102.33	1461
Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	4.661	27.641	11.775	105.65	1461

In der Tabelle sind die Solvate nach steigendem Volumen der Elementarzelle angeordnet. Die Gitterkonstanten lassen als Tendenz erkennen, dass mit zunehmendem Volumen die Werte für a, c und β zunehmen, wohingegen die Werte für b sinken. Das Dioxan-Solvat weist starke Abweichungen von dieser Tendenz auf, die darauf zurückgeführt werden könnten, dass dieses als das einzige aprotische Lösungsmittel in der Reihe deutlich abweichenden Wirt-Gast-Wechselwirkungen unterliegt. Auch das Essigsäure-Solvat zeigt Abweichungen, jedoch sind diese geringfügig. Diese werden damit erklärt, dass der Raumbedarf des HAc-Moleküls zwar in etwa dem des Ethanol entspricht (s. Abb. 5.1), jedoch die stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Gastmolekül und Wirtsgitter zu einer größeren Aufweitung der Pore führen, als durch den bloßen Raumbedarf zu erwarten wäre. Bei den homologen Alkoholen entspricht die Zunahme der indizierten Elementarzellenvolumina den Erwartungen. Der sterische Bedarf der Gastmoleküle steigt an in der Reihenfolge: EtOH - i-PrOH - 1-PrOH - OctOH. In Übereinstimmung dazu nehmen auch die indizierten Volumen zu. Im Vergleich zu der vollkommen desolvatisierten Verbindung ergibt sich somit eine maximale Aufweitung des Volumens um 8 %. Die erreichte Volumenexpansion ist somit größer als in der Literatur beschrieben.

Wie bereits die gemessenen Diffraktogramme zeigen, weisen die indizierten Elementarzellen der hergestellten Solvate von Ethanol und 1-Propanol Abweichungen zu denen der literaturbekannten Solvate aus der Datenbank auf (s. Tab. 5.2). Diese wurden über hydrothermale Synthesen hergestellt und die Produkte lagen als Einkristalle vor, bevor sie mit den Lösungsmitteln versetzt wurden. Die mechanochemische Synthese hingegen führt zu Produkten in Pulverform, wodurch andere Solvatomorphe $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n}$ (Solvens) entstehen, die sich vermutlich durch den Gastmolekül-Gehalt x von den bekannten Solvaten unterscheiden. Um diesen Wert x für alle Solvate bestimmen zu können, wurden die hergestellten Proben mittels Thermoanalyse näher charakterisiert. Die Apparatur ist an ein Massenspektrometer gekoppelt, so dass simultan zu den TG/DTG/DTA-Messungen die flüchtig werdenden Bestandteile der Proben untersucht werden. Auf diese Weise lassen sich die Temperaturbereiche feststellen, in denen die Desolvatisierung auftritt und aus den entsprechenden TG-Daten können daraufhin Rückschlüsse auf die Menge der interkalierten Lösungsmittelmoleküle getroffen werden. Des Weiteren wird durch den Vergleich der gemessenen Ionenstrom-Signale mit Referenz-Massenspektren der entsprechenden Solventien ein qualitativer Nachweis über die Einlagerung der Solvensmoleküle ermöglicht.

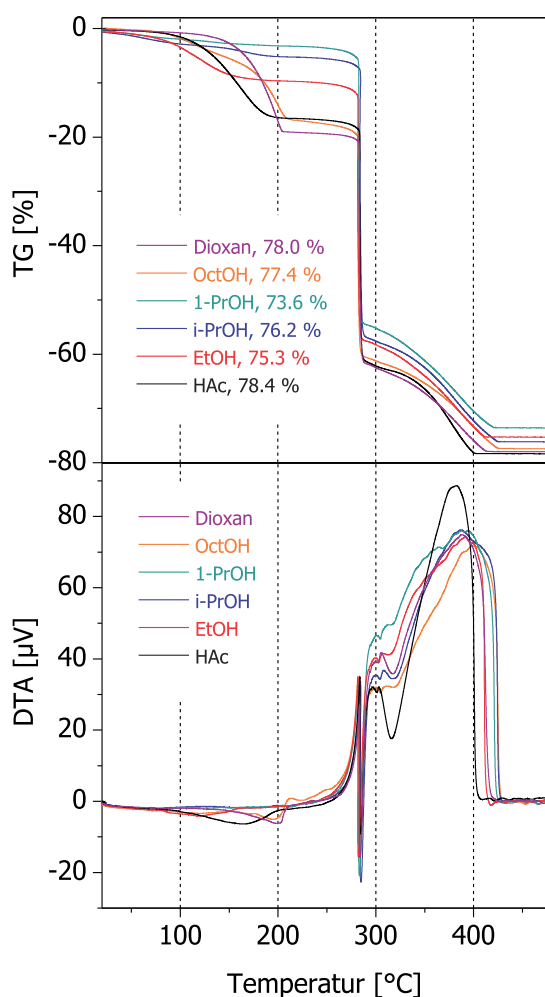


Abbildung 5.6: Oben: TG-Kurven der verschiedenen Solvate von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ mit Angabe des Gesamtgewichtsverlusts. Unten: Darstellung der simultan aufgezeichneten DTA-Kurven.

Lösungsmittel-Moleküle zu treffen, muss der Temperaturbereich in dem die Desolvatisierung auftritt genauer betrachtet werden. Zwischen den einzelnen Solvaten werden dabei deutliche Unterschiede festgestellt.

In Kombination zu den thermoanalytischen Untersuchungen wurden XRD-Messungen am Synchrotron durchgeführt, bei denen die Proben in offenen, rotierenden Glaskapillaren getempert wurden. Der Temperaturbereich lag dabei zwischen Raumtemperatur und 350 °C. Dies zeigt strukturelle Veränderungen in den Proben auf, die durch die Desolvatisierung verursacht werden, sowie das Auftreten von temperaturabhängigen Phasenübergängen. Die Ergebnisse werden für die verschiedenen Solvate im Folgenden einzeln vorgestellt und in Zusammenhang mit den jeweiligen Daten der thermoanalytischen Messungen gesetzt.

In Abbildung 5.6 sind im Überblick die TG- (oben) und die DTA-Kurven (unten) aller nach Imprägnierung erhaltenen Solvate dargestellt. Die TG-Kurven weisen gewisse Gemeinsamkeiten auf. Der Gewichtsverlust der Solvate kann in zwei Stufen unterteilt werden. Die erste Stufe ist je nach Probe in einem Temperaturbereich von ca. 190 bis 280 °C beendet (s. Tab. 5.4 auf S. 139). Zu ihr korreliert ein endothermer DTA-Effekt, der auf die Abgabe der Solvensmoleküle zurückgeführt wird. Die zweite TG-Stufe setzt bei ungefähr 220 °C ein und beruht auf der beginnenden Zersetzung der Netzwerkstruktur mit Verbrennung der organischen Bestandteile. Sie ist je nach Probe zwischen 400 und 430 °C beendet und korreliert mit sich überlagernden exothermen Effekten. Diese werden durch einen scharfen endothermen DTA-Peak bei ca. 280 °C unterbrochen, welcher auf eine starke Zersetzungsreaktion zurückgeführt wird. Der Gesamtmasseverlust aller Proben ist relativ ähnlich und beträgt zwischen 73.6 % (1-PrOH) und 78.4 % (HAc). Um aus den TG-Daten Rückschlüsse auf die Menge der eingelagerten

Essigsäure-Solvat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n CH}_3\text{COOH}$

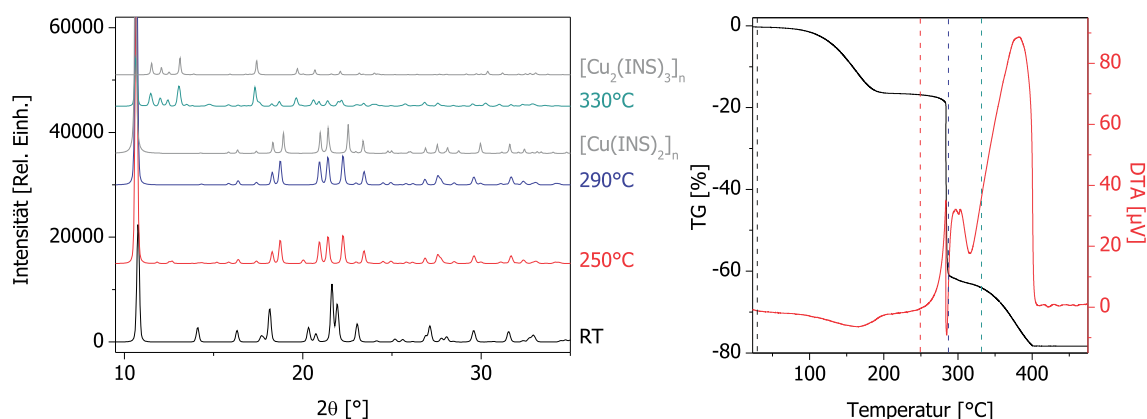


Abbildung 5.7: Links: Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$ bei Raumtemperatur (schwarz), 250°C (rot), 290°C (blau) und 330°C (grün) mit Vergleich zu den aus den Kristallstrukturen simulierten Diffraktogrammen (grau) von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$. Rechts: TG-(schwarz) und DTA-Messungen (rot) der Probe mit Kennzeichnung der XRD-Temperaturen.

Die Synchrotron-XRD-Messung des Essigsäure-Solvats $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$ bei Raumtemperatur (s. Abb. 5.7 links, schwarz) zeigte keine Unterschiede zu der Messung im Labor. Bis zu einer Temperatur von 230°C veränderten sich die gemessenen Diffraktogramm nur geringfügig, weshalb strukturelle Veränderungen der Probe ausgeschlossen werden. Die TG-Untersuchung (s. Abb. 5.7 rechts) zeigt, dass in diesem Bereich die erste Stufe des Gewichtsverlusts abgeschlossen ist. Der korrelierende DTA-Effekt (s. Abb. 5.7 rechts) verläuft endotherm, woraus geschlossen werden kann, dass diese TG-Stufe auf der Abgabe von Solvensmolekülen beruht. Die simultan durchgeführten MS-Untersuchungen der flüchtigen Bestandteile der Probe bestätigen dies durch Vergleich mit einem Referenz-Massenspektrum von Essigsäure aus der Spektren-Datenbank für organische Verbindungen SDBS (AIST). Dessen drei intensivste Signale bei den m/z -Verhältnissen 43, 45 und 60 können in der Probe ebenfalls nachgewiesen werden (s. Abb. 5.8). Die Masse 60 entspricht

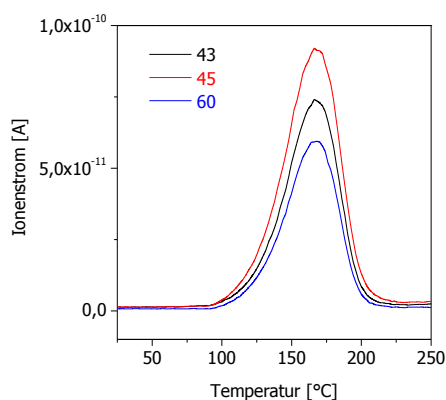


Abbildung 5.8: Darstellung der Ionenstrom-Signale für die m/z -Verhältnisse 43, 45 und 60.

dem Molekulargewicht der Essigsäure, wohingegen 43 und 45 auf den Fragmenten $\text{CH}_3\text{-CO}$ nach Abgabe einer Hydroxylgruppe (-17) bzw. COOH nach Abspaltung einer Methylgruppe (-15) beruhen. Anhand dieser Signale kann nun derjenige Temperaturbereich, indem das Solvens abgegeben wird, genau bestimmt werden. Zwischen $70 - 220^\circ\text{C}$ beträgt der Gewichtsverlust der Probe ca. 16 %. Dies ergibt bezogen auf die Einwage der Probe ca. 0.048 mmol Essigsäure, woraus sich ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1 : 0.96 berechnen lässt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem bereits erwähnten Ergebnis der CHN-Analyse sowie der Strukturlösung für $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n CH}_3\text{COOH}$ mit $x = 1$.

Ab einer Temperatur von 230°C sind starke Veränderungen der Diffraktogramme zu beobachten. Es bildet sich ein Zweiphasen-Gemisch, das aus der vollständig desolvatisierten Form $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und einer zweiten, unbekannten Phase besteht. Diese ist bei 250°C am deutlichsten ausgeprägt (s. Abb. 5.7 links, rot) und bildet sich dann zurück. Das Diffraktogramm bei 290°C belegt das phasenreine Vorliegen des vollständig desolvatisierten $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ (s. Abb. 5.7 links, blau). Die TA-Untersuchungen dieses Temperaturbereichs zeigen mehrere überlagerte exotherme DTA-Effekte, welche auf die Phasenübergänge zurückgeführt werden. Der scharfe endotherme DTA-Effekt bei 285°C beruht auf einer starken Zersetzungsreaktion. Die Probe verliert zwischen 220 - 290°C 47 % an Gewicht.

In den Diffraktogrammen ab 310°C ist die Bildung einer weiteren Phase zu beobachten. Über den Vergleich mit simulierten Diffraktogrammen von Strukturen aus der Einkristalldatenbank kann diese als $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ identifiziert werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Reflexe von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ ab und die von $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ zu (s. Abb. 5.7, grün). Dieser Phasenübergang ist in den DTA-Messungen von weiteren exothermen DTA-Effekten überlagert, die auf Verbrennungsprozessen von organischen Bestandteilen beruhen. Beispielsweise bedingt der Übergang von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ zu $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ die Eliminierung eines Isonicotinatliganden ($\text{Smp.}(\text{Subl.}) = 310^\circ\text{C}$). Bei 350°C ist die Verbindung vollständig geschmolzen, demnach die Netzwerkstruktur zerstört, so dass kein Diffraktogramm mit Reflexen erhalten wird. Die Verbrennungsprozesse dauern bis ca. 420°C an. Der Gewichtsverlust zwischen 290 - 410°C beträgt 17 %.

$[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ besitzt eine dreidimensional-verknüpfte Netzwerkstruktur und besteht aus einer dimeren, gemischt-valenten Kupfer(I, II)-Einheit (s. Abb. 5.9 links). Die beiden kristallographisch unabhängigen Metallzentren sind miteinander verbrückt. Das zweiwertige Kupferion ist von fünf INS-Liganden umgeben. Dabei koordinieren drei Carboxylatsauerstoffatome und zwei Pyridyl-Stickstoffatome, so dass eine leicht verzerrte quadratische Pyramide entsteht. Das einwertige Kupferion ist hingegen von vier INS-Liganden umgeben. Drei Carboxylat-Sauerstoffatome und ein Pyridyl-Stickstoffatom bilden einen stark verzerrten Tetraeder aus. Jede der dimeren Kupfereinheiten ist von jeweils drei Carboxylatgruppen und drei Pyridyl-Stickstoffatomen umgeben, so dass sie mit sechs weiteren Kupfereinheiten verbrückt ist. Die gebildeten kubischen $[\text{Cu}_{16}(\text{INS})_{12}]$ -Untereinheiten (s. Abb. 5.9 Mitte) bilden ein verzerrtes kubisches Netzwerk aus (s. Abb. 5.9 rechts). Die Struktur weist eine zweifache Interpenetration von Netzwerken auf, so dass die berechnete Porosität nur bei 5 % liegt.

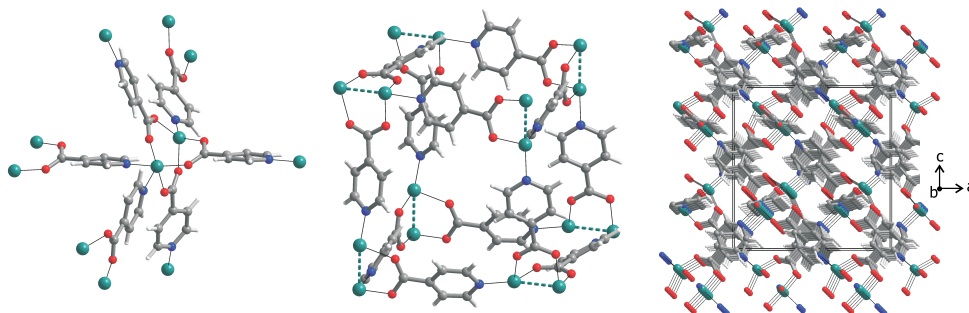


Abbildung 5.9: Darstellung des Strukturmotivs (links), der kubischen $[\text{Cu}_{16}(\text{INS})_{12}]$ -Untereinheit (Mitte) sowie der gebildeten zweifach interpenetrierten Netzwerkstruktur in $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ (rechts) (Cu: grün, N: blau, O: rot, C: grau, H: weiß).

Octanol-Solvat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n } \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$

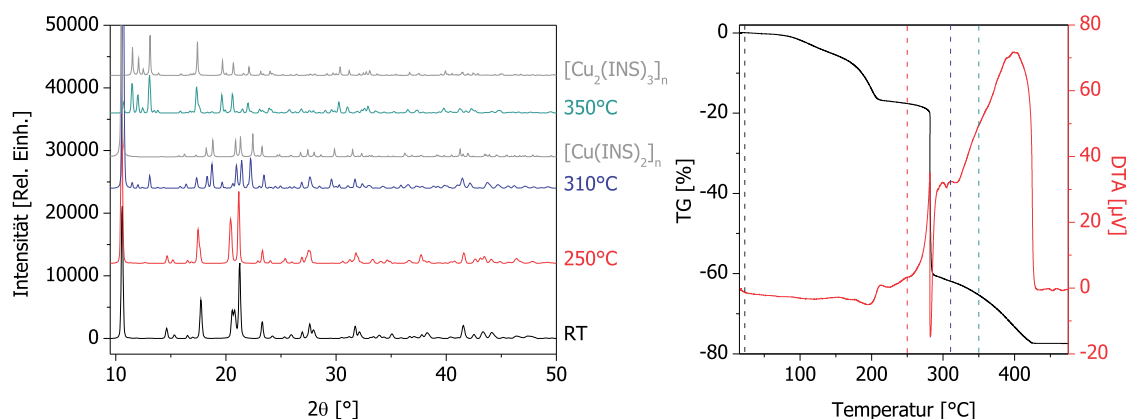


Abbildung 5.10: Links: Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n } \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ bei Raumtemperatur (schwarz), 250°C (rot), 310°C (blau) und 350°C (grün) mit Vergleich zu den aus den Kristallstrukturen simulierten Diffraktogrammen (grau) von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$. Rechts: TG-(schwarz) und DTA-Messungen (rot) der Probe mit Kennzeichnung der XRD-Temperaturen.

Das am Synchrotron bei Raumtemperatur gemessene Diffraktogramm des Octanol-Solvats $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n } \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ zeigt keine Unterschiede zu dem im Labor aufgezeichneten. Die Diffraktogramme zwischen RT und 290°C weisen nur geringfügige Abweichungen voneinander auf (s. Abb. 5.10 rechts, rot), so dass gravierende strukturelle Veränderungen der Probe in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden können. Die TG-Kurve zeigt, dass die Probe bis ca. 230°C der ersten Stufe des Gewichtsverlusts unterliegt. Der mit dieser Stufe korrelierte endotherme DTA-Effekt belegt, dass dies auf der Abgabe der Solvensmoleküle beruht. Die simultan durchgeführte massenspektroskopische Untersuchung der flüchtigen Bestandteile der Probe bestätigt dies. Das zum Vergleich herangezogene Referenz-Massenspektrum aus der SDBS zeigt die drei intensivsten Signale bei den m/z -Verhältnissen 56 (C_4H_8), 55 (C_4H_7) und 41 (C_3H_5). Diese werden in der Probe nachgewiesen (s. Abb. 5.11) und ermöglichen die Bestimmung des Temperaturbereichs der Sol-

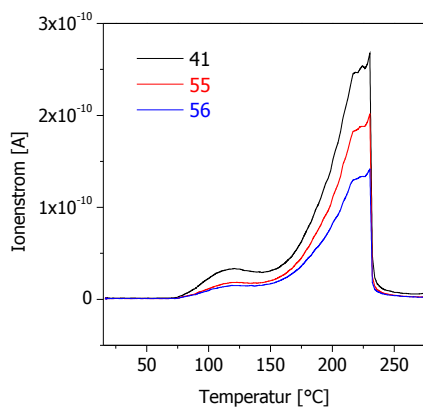


Abbildung 5.11: Darstellung der Ionenstrom-Signale der m/z -Verhältnisse 41, 55 und 56.

vensabgabe, welche in zwei Phasen verläuft. Nach einer schwach ansteigenden Abgabe zwischen ca. 70 - 140°C folgen ein steiler Anstieg und ein sehr intensives Signal, das bis ca. 280°C ausläuft. Zwischen 70 - 280°C verliert die Probe 19 % ihres Gewichts. Auf die Probeneinwaage bezogen entspricht dies 0.027 mmol OctOH und einem Wirt-Gast-Verhältnis von 1 : 0.55. Die entsprechende Summenformel besitzt ein theoretisches Elementverhältnis von C: 51.93 %, H: 4.72 % und N: 7.39 %. Eine durchgeführte CHN-Analyse steht in relativ guter Übereinstimmung mit dieser Berechnung und liefert die Werte C: 50.97 %, H: 4.940 % und N: 6.790 %.

In der TA zeigen sich im mittleren Temperaturbereich mehrere überlagerte exo- und endotherme DTA-Effekte. Bei 282°C tritt ein scharfer endothermer Peak auf, der durch eine heftige Zersetzungsreaktion verursacht ist und zu einem Gewichtsverlust von 24 % führt. Ab Temperaturen von 310°C sind starke Veränderungen in den Diffraktogrammen zu beobachten. Die Reflexe des Solvats sind nicht mehr erkennbar, demnach unterliegt die Verbindung nach vollständiger Solvensabgabe strukturellen Veränderungen. Das Diffraktogramm bei 310°C ist geprägt von der desolvatisierten Phase $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$, jedoch zeigen sich leichte Verschiebungen zu den theoretischen Reflexlagen. Zudem ist die Bildung von $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ zu beobachten. Bei 350°C besteht das Diffraktogramm fast ausschließlich aus den Reflexen von $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$. Ab 370°C setzt das Schmelzen der Verbindung ein. Die Verbrennung der organischen Bestandteile ist bei ca. 440°C beendet. Der Gewichtsverlust zwischen 293 - 438°C beträgt knapp 17 %.

Dioxan-Solvat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

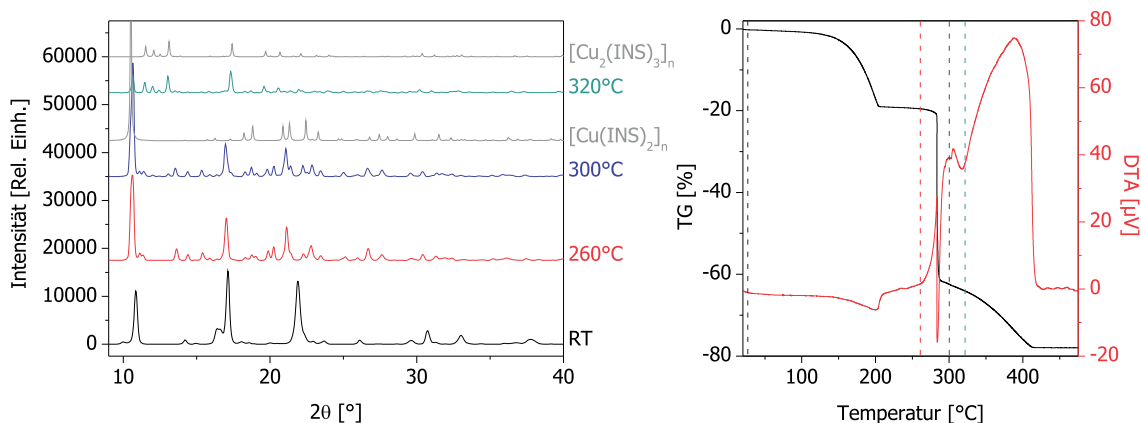


Abbildung 5.12: Links: Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ bei Raumtemperatur (schwarz), 260°C (rot), 300°C (blau) und 320°C (grün) mit Vergleich zu den aus den Kristallstrukturen simulierten Diffraktogrammen (grau) von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$. Rechts: TG- (schwarz) und DTA-Messungen (rot) der Probe mit Kennzeichnung der XRD-Temperaturen.

Die Synchrotron-XRD-Messung des Dioxan-Solvats $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ bei Raumtemperatur (s. Abb. 5.12 links, schwarz) zeigte keine Unterschiede zu der Messung im Labor. Bis zu einer Temperatur von 220°C verändern sich die gemessenen Diffraktogramme nur geringfügig und signifikante strukturelle Veränderungen sind auszuschließen.

Die TG-Untersuchungen zeigen, dass bei diesen Temperaturen die erste Stufe des Gewichtsverlustes abgeschlossen ist. Dieser beträgt bis 230°C 19.2 %. Der korrelierende, endotherm verlaufende DTA-Effekt (s. Abb. 5.12 rechts, rot) belegt, dass diese TG-Stufe auf der Abgabe von Solvensmolekülen beruht. Die simultan zur TA durchgeführten massenspektroskopischen Untersuchungen der flüchtigen Bestandteile der Probe bestätigen dies. Ein zum Vergleich hinzugezogenes Referenz-Massenspektrum von Dioxan aus der SDBS zeigt die drei intensivsten Signale bei den m/z -Verhältnissen 28, 58 und 88. Letzteres entspricht dem Molekulargewicht des Dioxans und wurde detektiert (s. Abb. 5.13).

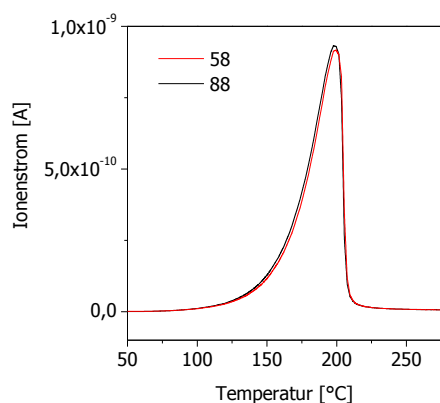


Abbildung 5.13: Darstellung der Ionenstrom-Signale für m/z 58 und 88.

Das Signal bei der Masse 58 lässt sich dem Fragment $(\text{CH}_2)_3\text{-O}$ zuordnen, welches durch Abspaltung einer O-CH_2 -Gruppe (-30) aus dem Dioxan-Molekül entsteht. Auch dieses ist deutlich in den Messungen zu erkennen. Die Masse 28 stammt von dem Fragment $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, wird jedoch zur Identifizierung des Solvens als zu uncharakteristisch angesehen. Das Signal wurde mit starker Intensität detektiert, wird in den Verbrennungsprozessen der Gerüstverbindung selbst aber verstärkt freigesetzt, so dass aufgrund von Überlagerungen keine eindeutige Zuordnung zum Lösungsmittel getroffen werden kann. Anhand der Signale bei 88 und 58 wurde derjenige Temperaturbereich bestimmt, in dem das Solvens abgegeben wird (s. Abb. 5.13). Zwischen 110 und 230°C beträgt der Gewichtsverlust der Probe ca. 18 %. Bezogen auf die Einwaage der Probe entspricht dies ca. 0.04 mmol Dioxan. Daraus berechnet sich für das Solvat ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1 : 0.75. Die gemessene TG-Kurve zeigt zudem, dass die Probe bereits vor 110°C an Gewicht verliert, demnach vor Einsetzen der Dioxan-Abgabe. Als Erklärung für diesen Sachverhalt kommt in Betracht, dass die Probe zusätzlich zum Dioxan auch Wassermoleküle eingelagert haben könnte. Die MS-Untersuchungen bestätigen diese Vermutung. Für die für Wasser charakteristischen Massen 17 und 18 finden sich Ionenstrom-Signale, die von Raumtemperatur an kontinuierlich bis ca. 80°C ansteigen. In dem Temperaturbereich von RT bis 110°C verliert die Probe rund 1 % ihres Gewichts, was ca. 0.01 mmol Wasser entspricht. Demnach beträgt das Verhältnis von MOF : Dioxan : Wasser rund 1 : 0.75 : 0.25. Für diese Zusammensetzung berechnet sich das theoretische Elementverhältnis C : H : N zu 47.62 % : 3.84 % : 7.4 %. Die Ergebnisse einer durchgeführten Elementaranalyse stehen dazu in guter Übereinstimmung. Die in der Probe gefundene Zusammensetzung betrug C: 47.42 %, H: 3.888 % und N: 7.257 %.

Ab 240°C sind stärkere Veränderungen der Diffraktogramme zu beobachten. Es bildet sich ein mindestens zweiphasiges Gemisch, dessen Charakterisierung uneindeutig ist. Es zeigen sich schwache Reflexe der vollständig desolvatisierten Form $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$, welche allerdings Verschiebungen zu den theoretischen Reflexlagen aufweisen. Die zweite Phase kann nicht charakterisiert werden. In dem Diffraktogramm bei 260°C ist letztere am stärksten ausgeprägt (s. Abb. 5.7 links, rot) und bildet sich dann zurück. Die TA-Untersuchungen dieses Temperaturbereichs zeigen das Auftreten eines für Phasenübergänge typischen exothermen DTA-Effekts. Dieser wird durch einen scharfen Peak bei 284°C unterbrochen, welcher auf starke Zersetzungsreaktionen zurückzuführen ist. Die Probe verliert bis 293°C nochmals 43 % an Gewicht. Ab 300°C ist im Diffraktogramm zudem die Bildung von $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ zu beobachten, welches bei 320°C nahezu phasenrein vorliegt (s. Abb. 5.12, grün). Dieser Phasenübergang ist in den DTA-Messungen durch einen weiteren exothermen Effekt gekennzeichnet. Ab 320°C setzt die Zersetzung der Netzwerkstruktur ein und die TA-Messungen sind geprägt von den Verbrennungsprozessen der organischen Bestandteile. Bei 340°C ist die Verbindung vollständig geschmolzen. Die Verbrennung dauert bis ca. 420°C an. Der Gewichtsverlust zwischen 293 - 430°C beträgt 16 %.

Solvate $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn$ (S) mit Solvens $S = \text{Ethanol}$, 1-Propanol und $i\text{-Propanol}$

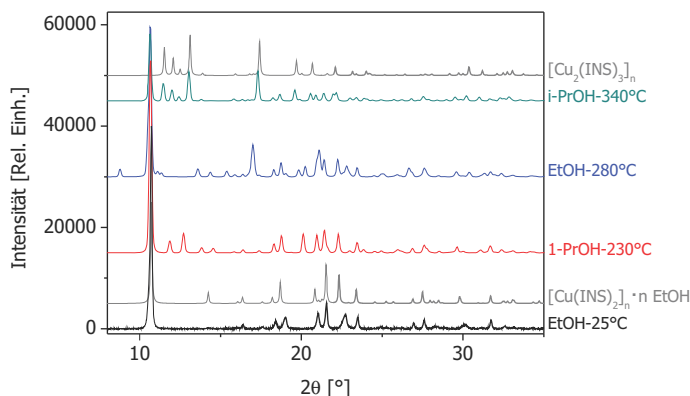


Abbildung 5.14: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn$ (Ethanol) bei Raumtemperatur (schwarz) und 280°C (blau), $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn$ (1-Propanol) bei 230°C (rot) und $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn$ (i-Propanol) bei 340°C (grün) mit den aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogrammen von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ (grau).

Die am Synchrotron bei Raumtemperatur gemessenen Diffraktogramme der Solvate von Ethanol, 1- und i-Propanol ähneln sich stark und stimmen mit den im Labor durchgeführten XRD-Untersuchungen überein. Ein Vergleich mit theoretischen Diffraktogrammen, simuliert auf Basis der bekannten Solvat-Strukturen aus der Einkristalldatenbank, weist eine Ähnlichkeit zu $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ auf (s. Abb. 5.14 links, schwarz und grau), jedoch nicht zu $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 0.75 n \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Die Diffraktogramme, die beim Erhitzen der drei Solvate aufgezeichnet wurden, ähneln sich sehr stark. Deshalb werden die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen für diese Proben im Folgenden zusammen behandelt. Zwischen Raumtemperatur und 220°C sind lediglich sehr geringe Veränderungen in den Diffraktogrammen der Proben zu beobachten. Die Solvat-Strukturen blieben in diesem Temperaturbereich demnach erhalten. Eine Betrachtung der TG-Kurven der Proben zeigt auf, dass die erste Stufe des Gewichtsverlustes in diesem Temperaturbereich nahezu abgeschlossen ist. Die korrelierenden DTA-Effekte verlaufen endotherm (s. Abb. 5.15), was belegt, dass in diesem Bereich die Desolvatisierungen auftreten.

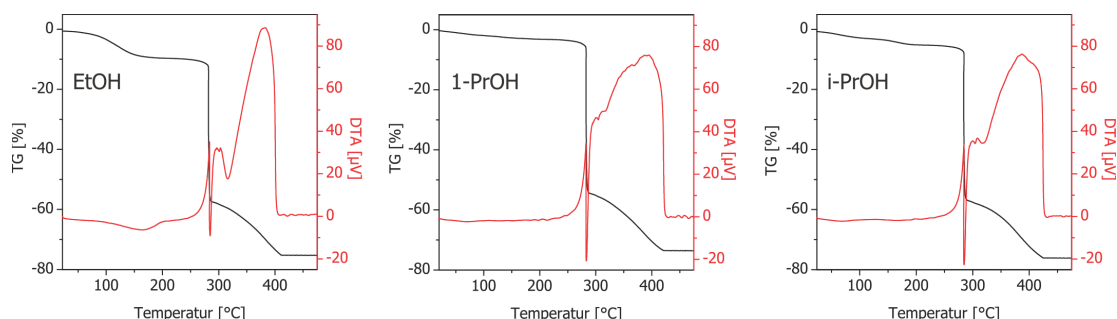


Abbildung 5.15: Vergleich der TG- (schwarz) und DTA-Kurven (rot) der verschiedenen Solvate $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot xn$ (S) mit Ethanol (links), 1-Propanol (Mitte) und i-Propanol (rechts).

Die simultan zur TA durchgeführte MS-Untersuchung der flüchtigen Bestandteile der Proben bestätigen die Desolvatisierung in diesem Bereich. Zum Vergleich wurden Referenzmassenspektren der Lösungsmittel aus der Datenbank SDBS herangezogen. Für Ethanol sind demzufolge die intensivsten Signale bei den m/z -Verhältnissen 31, 45 und 46 zu erwarten. Die Masse 46 entspricht dem Molekulargewicht von Ethanol, demnach entsteht $m/z = 45$ durch dessen Deprotonierung. Das nach Abspaltung einer Methylgruppe (-15) gebildete Fragment CH_2OH entspricht der Masse 31. Für alle drei m/z -Verhältnisse sind deutliche Ionenstrom-Signale in der Messung der Probe vorhanden (s. Abb. 5.16 oben). Der Temperaturbereich der Desolvatisierung kann daraus bestimmt werden und liegt zwischen 40 und 200°C. Der Gewichtsverlust der Probe in diesem Bereich beträgt ca. 9 %. Auf die Proben-Einwaage bezogen, ergeben sich daraus eine Stoffmenge von 0.035 mmol Ethanol und ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1 : 0.64. Demnach ist der Solvens-Anteil des hergestellten Solvats geringer als in der Kristallstruktur veröffentlicht. Dies erklärt die geringen Abweichungen des gemessenen Diffraktogramms zu dem aus dieser Struktur simulierten Diffraktogramm und weiterhin den Umstand, dass die aus den Pulverdaten indizierte Elementarzelle ein kleineres Volumen besitzt als $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die indizierte Zelle ist rund 50 \AA^3 und somit 4 % kleiner als die der bekannten Struktur. Wird von einem Raumbedarf des Ethanolmoleküls von ca. 75 \AA^3 ausgegangen, stimmt dies gut mit dem berechneten Verhältnis überein. Für die Summenformel $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 0.64 n \text{ EtOH}$ berechnet sich ein theoretisches CHN-Verhältnis von 47.29 % : 3.515 % : 8.310 %. Eine Elementaranalyse liefert das Ergebnis C: 45.69 %, H: 3.532 %, N: 7.944 % und weist somit

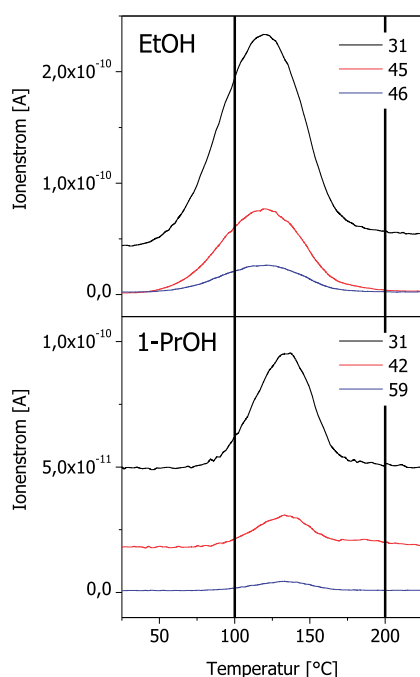


Abbildung 5.16: Vergleich der Ionenstrom-Signale, die simultan zur TA von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n$ (Solvens) gemessen wurden (Solvens = Ethanol (links), 1-Propanol (rechts)).

geringe Abweichungen zu der Berechnung auf. Für 1-Propanol liegen die intensivsten Signale im Referenz-Massenspektrum bei den m/z -Verhältnissen 31, 42 und 59. Letzteres entspricht dem Molekulargewicht nach Deprotonierung. Das Fragment mit der Masse 42 entspricht $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2$ und entsteht nach einer Dehydratisierung. Die Masse 31 entspricht dem Fragment $\text{CH}_2\text{-OH}$, welches durch Abspaltung von $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ gebildet wird. Die Signale für diese drei Massen sind gut in der Messung des Solvats zu erkennen (s. Abb. 5.16 unten). Der Temperaturbereich der Desolvatisierung kann daraus bestimmt werden und liegt zwischen 75 und 190°C. In diesem Bereich verliert die Probe rund 1.5 % an Gewicht. Bezogen auf die Probeneinwaage entspricht dies 0.005 mmol 1-Propanol. Betrachtet man den Anfang der TG-Kurve so fällt auf, dass die Probe bereits im Bereich von RT bis 75°C an Gewicht verliert. Dies kann jedoch nicht durch die Abgabe von 1-Propanol verursacht sein. Da der Anteil an Lösungsmittel sehr gering ist und somit noch Platz in den Poren ist, wird vermutet, dass es zur Aufnahme von Wassermolekülen gekommen ist.

Die MS-Untersuchungen können diese Vermutung bestätigen. Die für Wasser charakteristischen Ionenstrom-Signale bei m/z 17 und 18 finden sich in den Messungen wieder. In dem Bereich zwischen RT und 75°C verliert die Probe ca. 1.3% an Gewicht, dies entspricht einer Stoffmenge von 0.013 mmol H_2O . Daraus berechnet sich ein Wirt-Gast-Verhältnis MOF : 1-PrOH : H_2O von 1 : 0.08 : 0.22. Für dieses Solvat beträgt das theoretische CHN-Verhältnis 46.45 % : 2.877 % : 8.848 %. Dies steht in guter Übereinstimmung zur durchgeführten Elementaranalyse (C: 45.37 %, H: 2.849 %, N: 8.722 %).

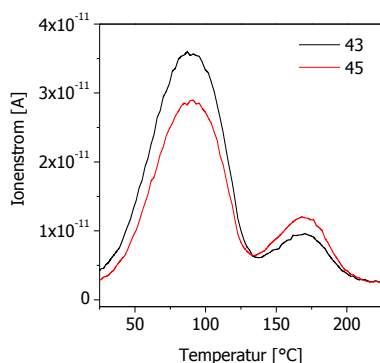


Abbildung 5.17: Darstellung der Ionenstrom-Signale, die simultan zur TA von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x\text{n}$ (*i*-Propanol) gemessen wurden.

Für iso-Propanol liegen die intensivsten Signale im Referenz-Massenspektrum bei den m/z -Verhältnissen 27, 43 und 45. Das Molekül besitzt ein Molekulargewicht von 60. Ein Fragment der Masse 45 entsteht demnach durch Abspaltung einer Methylgruppe und 43 durch Eliminierung der Hydroxylgruppe. Das verbleibende Fragment besitzt nach Deprotonierung eine Masse von 27. Die Ionenstrom-Signale für die m/z -Verhältnisse 43 und 45 sind gut in der Messung des Solvats zu erkennen (s. Abb. 5.17). Die Desolvatisierung verläuft in zwei Stufen innerhalb von 30 - 220°C . In diesem Bereich verliert die Probe rund 4.5 % an Gewicht. Bezogen auf die Probeneinwaage entspricht dies 0.014 mmol *i*-Propanol. Das daraus berechnete Wirt-Gast-Verhältnis MOF : *i*-PrOH beträgt 1 : 0.24. Zudem wird Wasser abgegeben, was die ge-

messenen Ionenstrom-Signale der m/z -Verhältnisse 17 und 18 belegen. Das theoretische CHN-Verhältnis für ein Solvat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot 0.25$ *i*-PrOH, 0.75 H_2O beträgt C: 45.54 %, H: 3.423 %, N: 8.333 %. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der durchgeführten Elementaranalyse (C: 45.24 %, H: 2.947 %, N: 8.494 %).

In den Diffraktogrammen der drei Solvate ist ab 210°C die Bildung einer weiteren Phase neben den bestehenden Reflexen der Solvat-Struktur zu erkennen (s. Abb. 5.14 rot). Diese bildet sich bei weiterem Erhitzen der Proben zurück und ihre Reflexe sind bei 280°C nicht mehr zu beobachten. Weiterhin kann die Entstehung einer dritten Phase (s. Abb. 5.14 blau) beobachtet werden sowie das Verschwinden der Reflexe der Solvat-Struktur. Ab 300°C setzt wie bei den anderen Solvaten die Bildung von $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ ein (s. Abb. 5.14 grün und grau). Die Proben von Ethanol und 1-Propanol beginnen bei 320 bzw. 310°C zu schmelzen, so dass die gemessenen Diffraktogramme keine Reflexe mehr enthalten. Beim iso-Propanol-Solvat konnte die letzte Messung bei 340°C durchgeführt werden. In dem Diffraktogramm ist ein zweiphasiges Gemisch aus $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$ und dem desolvatisierten $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ zu erkennen.

In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse aller Solvate zusammengefasst. Aus den TA/MS-Untersuchungen wurden anhand der solvens-spezifischen Ionenstrom-Signale diejenigen Temperaturbereiche $\Delta T_{\text{Desolv.}}$ bestimmt, in denen die Desolvatisierung der Proben auftrat. Die Bestimmung der entsprechenden Gewichtsverluste $\Delta m_{\text{Desolv.}}$ erfolgte aus den zugehörigen TG-Daten dieser Bereiche. Den geringsten Gewichtsverlust (1.5 bzw. 4.5 %) zeigen die Solvate von 1- und iso-Propanol. Das Ethanol-Solvat verliert durch die Desolvatisierung ca. 9 % an Gewicht. Die höchsten Werte weisen das mechanochemisch hergestellte Essigsäure-Solvat (16 %) sowie die Solvate von Octanol (19 %) und Dioxan (18 %) auf. Unter Berücksichtigung der Probeneinwaagen der TA und den molaren Massen der Solventien wurden aus den Gewichtsverlusten die enthaltenen Stoffmengen n der Lösungsmittel berechnet und die molaren Wirt-Gast-Verhältnisse MOF : $x(\text{Solvens}) : y(\text{H}_2\text{O})$ bestimmt. Für die Solvate von 1- und i-Propanol zeigt sich ein geringer Anteil von eingelagerten Alkohol-Molekülen. Dies erklärt die hohe Ähnlichkeit der gemessenen Diffraktogramme mit dem der desolvatisierten Phase. Der höchste Wert wird beim Essigsäure-Solvat erreicht. Die aus den erhaltenen Wirt-Gast-Verhältnissen berechneten theoretischen CHN-Gehalte ($\text{EA}_{\text{theor.}}$) sind in der Tab. 5.4 mit denen der durchgeführten Elementaranalysen ($\text{EA}_{\text{gem.}}$) verglichen. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung miteinander.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der aus den thermoanalytischen Untersuchungen ermittelten Werte für den Temperaturbereich der Desolvatisierung $\Delta T_{\text{Desolv.}}$ und des entsprechenden Gewichtsverlusts $\Delta m_{\text{Desolv.}}$ der verschiedenen Solvate $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n (\text{Solvens})$. Weiterhin die ermittelten Stoffmengen n der eingelagerten Gastmoleküle, die daraus berechneten Wirt-Gast-Verhältnisse MOF : $x(\text{Solvens}) : y(\text{H}_2\text{O})$, und der Vergleich der theoretischen CHN-Werte mit den gemessenen Ergebnissen.

Solvens	$\Delta T_{\text{Desolv.}}$	$\Delta m_{\text{Desolv.}}$	n [mmol]	MOF : $x(\text{S}) : y(\text{H}_2\text{O})$	$\text{EA}_{\text{theor.}}$ [%]	$\text{EA}_{\text{gem.}}$ [%]
HAc	70 - 220°C	16 %	0.048	1 : 1	C: 45.72 H: 3.29 N: 7.62	C: 45.13 H: 3.234 N: 7.580
OctOH	70 - 280°C	19 %	0.027	1 : 0.55	C: 51.93 H: 4.72 N: 7.39	C: 50.97 H: 4.940 N: 6.790
Dioxan	110 - 230°C	18 %	0.04	1 : 0.75 : 0.25	C: 47.62 H: 3.84 N: 7.4	C: 47.42 H: 3.888 N: 7.257
EtOH	40 - 200°C	9 %	0.035	1 : 0.64	C: 47.29 H: 3.515 N: 8.310	C: 45.69 H: 3.532 N: 7.944
1-PrOH	75 - 190°C	1.5 %	0.005	1 : 0.08 : 0.22	C: 46.45 H: 2.877 N: 8.848	C: 45.37 H: 2.849 N: 8.722
i-PrOH	30 - 220°C	4.5 %	0.014	1 : 0.25 : 0.75	C: 45.54 H: 3.423 N: 8.333	C: 45.24 H: 2.974 N: 8.494

Zusammenfassend lassen sich bezüglich der Anwendung von MOFs zur Einlagerung von Solvensmolekülen folgende Aspekte feststellen: Mittels der mechanochemischen Umsetzung von Kupferacetat und Isonicotinsäure wird über eine Trockenvermahlung direkt das Essigsäure-Solvat von Kupferisonicotinat $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$ erhalten. Dies belegt die Eignung dieser Synthesemethode zur Herstellung von Inklusionsverbindungen mittels einer „one pot“-Reaktion. Anhand der durchgeführten ab-initio-Strukturlösung aus den Röntgenpulverdaten konnte erstmalig belegt werden, dass dieses Solvat bei der Umsetzung entsteht und dessen Struktur erhalten werden. Die Bildung dieser Phase wurde bislang in der Literatur aufgrund eines unbekannten Diffraktogramms lediglich vermutet [194]. Es wurde zudem gezeigt, dass die Essigsäure-Gastmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wirtsgitter verbunden sind. Durch Tempern des mechanochemischen Rohprodukts entsteht das vollständig desolvatisierte $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$, dessen dreidimensional-verknüpfte Netzwerkstruktur eine große Porosität (23 %) und somit eine hohe Adsorptionskapazität aufweist. Durch die Imprägnierung der desolvatisierten Verbindung mit den entsprechenden Lösungsmitteln erfolgt eine Einlagerung der Solvensmoleküle, so dass weiterhin Solvate von Ethanol, 1- und i-Propanol, Octanol und Dioxan hergestellt werden konnten. Der Vergleich mit bereits bekannten Solvaten von Ethanol [325] und 1-Propanol [49] zeigt, dass der Ansatz über die Mechanochemie zur Bildung anderer Solvatomorphe führt als solvothermale Methoden. Die Solvate von i-Propanol, 1-Octanol und Dioxan sind bislang nicht bekannt. Über eine Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme konnten die Gitterkonstanten der hergestellten Solvat-Strukturen bestimmt werden. Es zeigt sich, dass bei Einsatz der sterisch anspruchsvollen Moleküle 1-Octanol und Dioxan die durch den breathing effect des MOFs entstehende Volumenexpansion des Wirtsgitters mit 8 % größer ist als bislang in der Literatur beschrieben [49]. Durch die kombinierten thermoanalytischen und massenspektroskopischen Untersuchungen konnten die jeweiligen Wirt-Gast-Verhältnisse der Solvate ermittelt werden. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung zu durchgeführten Elementaranalysen. Zudem ließ sich darüber feststellen, dass das mechanochemisch hergestellte Essigsäure-Solvat den gleichen Lösungsmittelanteil enthält wie das nach Imprägnierung der desolvatisierten Phase erhaltene Solvat. Damit zeigt sich, dass über die mechanochemische Synthese nicht nur Inklusionsverbindungen direkt als „one-pot“-Reaktion herstellbar sind, sondern diese zudem ein gleich hohes Wirt-Gast-Verhältnis aufweisen wie durch mehrstufige Verfahren erhaltene Materialien.

Kapitel 6

Einlagerung von Wirkstoffmolekülen

MOFs besitzen aufgrund ihrer hohen Porosität große Sorptionskapazitäten. Dies wurde in dieser Arbeit anhand der Adsorption von Gasen (s. Kap. 4.3.4 und 4.4) sowie der Einlagerung von Solvensmolekülen (s. Kap. 5) bereits belegt. In Folgendem wird die Möglichkeit vorgestellt, Feststoffe in den Poren von MOFs einzulagern. Ein Gebiet von großem Interesse ist dabei die Anwendung als Trägermaterial für pharmazeutische Wirkstoffe (sog. drug carrier). Die mechanochemisch hergestellten MOFs bieten hierbei den Vorteil, dass sie syn-

thesebedingt bereits in Pulverform vorliegen. Sie können ohne die Anwendung weiterer Zerkleinerungstechniken, die die Gefahr von ungewollten Phasenübergängen bis hin zur Zerstörung der Struktur bergen können, direkt mit den Wirkstoffen beladen werden. Verläuft die spätere Abgabe der Wirkstoffe kontrolliert über einen bestimmten Zeitraum, wären die Materialien zudem als sog. drug delivery systems einsetzbar. Dies ist bedeutsam für Medikamente, die eine kurze Halbwertszeit im menschlichen Plasma besitzen und deshalb den Patienten in kurzen Zeitintervallen verabreicht werden. Das Anwendungsgebiet als drug carrier ist für die Substanzklasse der MOFs noch wenig erforscht (s. S. 19f.). Mit Stand zu Beginn dieser Arbeit im August 2008 beziehen sich die Untersuchungen zum Einbau von festen Medikamenten hauptsächlich auf den Wirkstoff Ibuprofen in die chrom- bzw. eisen-

Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Einlagerung von Koffein in einer Pore von HKUST-1 (Cu-Polyeder: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).

haltigen MOFs MIL-100 und MIL-53 [115, 116]. Dabei handelt es sich um prinzipielle Untersuchungen zur Machbarkeit, um zunächst das generelle Potential dieser Substanzklasse für die Anwendung, sowie die ablaufenden Mechanismen, zu untersuchen. Um dieses Verständnis zu vertiefen, wurde als Modellsystem der eigenen Experimente die Verbindung HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ (BTC = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3$) ausgewählt. Über die Aufnahme, den Metabolismus und die Verträglichkeit von kupferhaltigen MOFs im Organismus gibt es bislang keine Untersuchungen. HKUST-1 besitzt in aktiviertem Zustand eine sehr große Adsorptionskapazität (s. Kap. 4.3.4). Zudem sind die Poren mit ca. 1 nm ausreichend groß, um kleinere Wirkstoffmoleküle darin einzulagern. Die Interkalation eines Koffein-Moleküls in eine Pore von HKUST-1 ist in Abb. 6.1 schematisch dargestellt.

6.1 Nifedipin, Koffein, Lidocain

Abbildung 6.2 bietet einen Überblick zu den pharmazeutischen Wirkstoffen, die für diese Versuchsreihe getestet wurden. Auswahlkriterien waren dabei das Abdecken eines großen Spektrums an verschiedenen Wirkstoffklassen, eine relativ kleine Molekülgröße sowie eine kurze Plasma-Halbwertszeit $t_{1/2}$ im menschlichen Organismus. Letztgenannter Aspekt birgt im Fall einer kontrollierten Medikamenten-Abgabe über einen längeren Zeitraum ein weiteres potentiell Anwendungsbereich als drug delivery system.

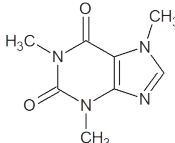
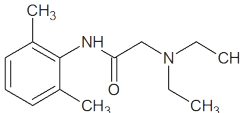
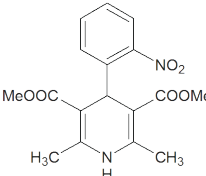
Wirkstoff	Koffein	Lidocain	Nifedipin
Strukturformel			
Summenformel	$C_8H_{10}N_4O_2$	$C_{14}H_{22}N_2O$	$C_{17}H_{18}N_2O_6$
Molekülgröße	$\sim 0.6 \times 0.7 \text{ nm}$	$\sim 0.5 \times 0.9 \text{ nm}$	$\sim 0.6 \times 0.8 \text{ nm}$
Wirkstoffklasse	Stimulans	Lokalanästhetikum Antiarrhythmikum	Antihypertensiva
Plasmahalbwertszeit	4-6 h	1-3 h	2-5 h

Abbildung 6.2: Überblick der pharmazeutischen Wirkstoffe, die zur Einlagerung in das mechanochemisch synthetisierte MOF HKUST-1 getestet wurden.

Koffein (1,3,7-Trimethyl-2,6-purindion) ist ein Alkaloid und die wahrscheinlich meist konsumierte pharmakologisch aktive Substanz bzw. Droge weltweit [326, 327]. Es wirkt als Stimulans, indem es Adenosin-Rezeptoren blockiert, wodurch die psychischen Aktivitäten durch Erregung des Zentralnervensystems gesteigert werden. Es findet in zahlreichen pharmazeutischen und kosmetischen Anwendungen Einsatz. Seine Plasma-Halbwertszeit liegt zwischen vier und sechs Stunden. Koffein besitzt einen Schmelzpunkt von 238°C und sublimiert ab 178°C . Als Xanthinderivat ist es schwach basisch, wobei die Protonenaufnahme über die Stickstoffatome erfolgt.

Lidocain (2-Diethylamino-2,6-dimethylacetanilid) ist ein gängiges Medikament und wird als Lokalanästhetikum und Antiarrhythmikum eingesetzt [328]. Es ist nur schwach lipophil, woraus eine kurze Wirkungszeit im menschlichen Körper resultiert. Je nach Art der Anwendung liegt die Plasma-Halbwertszeit $t_{1/2}$ zwischen einer und drei Stunden. Abhängig vom gewünschten Effekt kann der Wirkstoff als Injektion, Salbe oder Pflaster angewendet werden. Der Schmelzpunkt ist niedrig und liegt bei $68 - 69^\circ\text{C}$.

Nifedipin (Dimethyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-4-(2-nitrophenyl)pyridin-3,5-dicarboxylat) dient als blutdrucksenkendes Medikament, indem es als Calciumantagonist wirkt [329, 330]. Seine Halbwertszeit im menschlichen Plasma liegt je nach Verabreichungsform zwischen zwei und fünf Stunden, der Schmelzpunkt zwischen $172 - 174^\circ\text{C}$. Sowohl Nifedipin als auch Koffein sind lipophil, wodurch sie die Blut-Hirn-Schranke leicht überwinden.

In Folgendem wird das Kristallisationsverhalten der Wirkstoffe exemplarisch an Nifedipin untersucht. Über das Molekül ist bekannt, dass es mehrere Polymorphe besitzt. Polymorphismus ist definiert als die Fähigkeit einer Verbindung, bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene kristalline Modifikationen mit unterschiedlichen Elementarzellen zu bilden [331, 332]. Als Pseudopolymorphe oder auch Solvatomorphe werden dabei sich in der Art und Anzahl von eingelagerten Solvensmolekülen unterscheidende Kristallstrukturen einer Verbindung bezeichnet. Im Festkörper können sich diese verschiedenen Modifikationen stark in ihren Eigenschaften (z.B. Löslichkeit, Stabilität, Bioverfügbarkeit, Toxizität) unterscheiden, weshalb dieses Phänomen unter anderem für die Pharmaindustrie von großem Interesse ist. Von den bislang bekannten Nifedipin-Polymorphen (kristallin: α , β , γ , amorph: g (glassy)) finden sich Ramanspektren in der Literatur [333]. Als Kristallstruktur wurde mit Stand zu Beginn dieser Arbeit in 2008 jedoch nur das thermodynamisch stabilste α -Polymorph publiziert [334].

Für Kristallisationsuntersuchungen stellt die Kombination von zeitaufgelöster Synchrotron-Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie ein ideales Werkzeug dar. Als Probenhalter diente ein akustischer Levitator (Ultraschallfalle), der eine kontaktlose Messung der Probe im schwebenden Tropfen ermöglicht und somit Einflüsse von Gefäßwänden ausschließt [335, 336]. Der erstmalig eingesetzte Aufbau (s. Abb. 6.3) erlaubte die simultane *in situ* Erfassung von XRD- und Raman-Daten mit einer zeitlichen Auflösung von 20 s. Durch das Monitoring von verschiedenen Lösungen während des Verdunstens des Lösungsmittels wird die Untersuchung von polymorphen Phasenübergängen während des Kristallisationsvorganges über einen Konzentrationsbereich von drei Größenordnungen möglich. Die Messungen erlauben die Bestimmung des Phasengehaltes, beginnend von der Bildung des ersten kristallinen Molekülaggregats bis hin zum stabilen System.

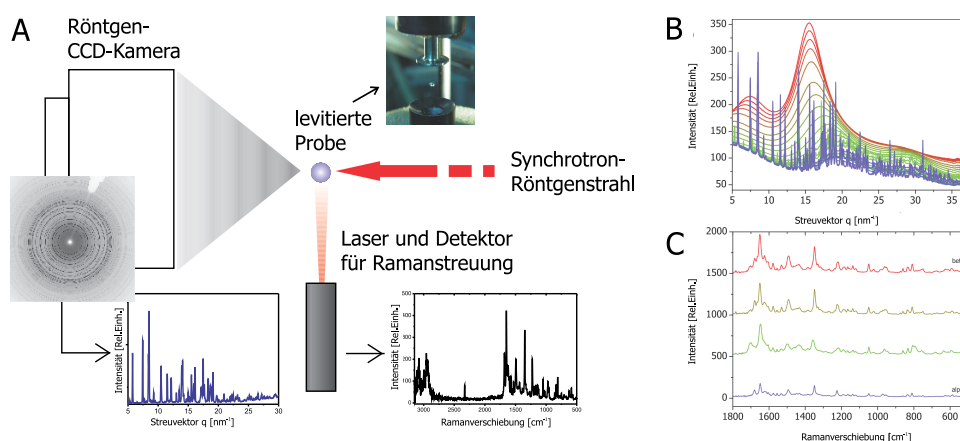


Abbildung 6.3: A) Schema des XRD/Raman-Aufbaus zur Untersuchung des Kristallisationsprozesses von Nifedipin im schwebenden Tropfen. B) Entwicklung der Diffraktogramme beginnend von einer ethanolischen Lösung (rot) bis zum kristallinen Endprodukt (violett). C) In situ-Ramanspektren der Kristallisation in Aceton.

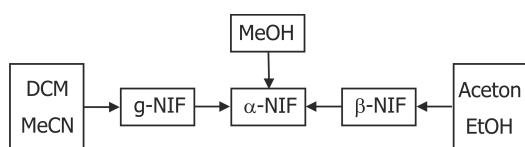
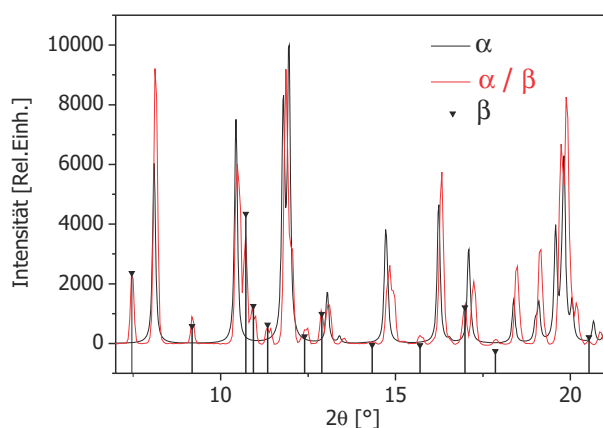


Abbildung 6.4: Schema der beobachteten solvens-abhängigen Nifedipin-Polymorphe (Dichlormethan (DCM), Acetonitril (MeCN), Methanol (MeOH), Ethanol (EtOH), Aceton).

Die Ausgangssubstanz α -Nifedipin wurde in verschiedenen Solventien (Dichlormethan DCM, Acetonitril MeCN, Methanol MeOH, Ethanol EtOH und Aceton) gelöst. Die Untersuchungen der verschiedenen Lösungen zeigten das Auftreten lösungsmittelabhängiger Intermediate während des Kristallisationsvorganges, deren Identifizierung anhand der Ramanspektren erfolgte (s. Abb. 6.4). Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse findet sich in Ref. [337]. Bei allen Lösungen erfolgte mit zunehmender Verdunstung des Solvens die Umwandlung in das thermodynamisch stabilste α -Polymorph. Bei Verwendung von Methanol wurde kein Intermediat nachgewiesen. Für die Lösungsmittel Dichlormethan und Acetonitril wurde die Entstehung des amorphen g-Polymorphs als Zwischenstufe beobachtet. Mit Ethanol und Aceton als Solvens hingegen bildete sich zwischenzeitlich das β -Polymorph, bevor die Umwandlung in α -Nifedipin erfolgte. Über die zeitliche Korrelation konnte dem Ramanspektrum der ethanolischen Lösung ein Diffraktogramm zugeordnet werden, das neben den Reflexen des α -Polymorphs deutlich das Vorliegen einer zweiten Phase belegte (s. Abb. 6.5 links). Die Qualität der Daten ließ nach Vernachlässigung der Reflexe von α -Nifedipin über eine Indizierung mit dem Programm TREOR [232] eine Bestimmung der Gitterkonstanten der bis dahin unbekannten Kristallstruktur des β -Polymorphs zu (s. Abb. 6.5 rechts). Die 2010 publizierte triklin Elementarzelle [337] steht in guter Übereinstimmung mit der einer ab-initio-Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten (dort als Form C bezeichnet) aus 2011 [338] sowie der einer 2012 veröffentlichten Kristallstruktur der metastabilen β -Modifikation [339].



	1	2	3
a [Å]	9.793	9.864(1)	9.6661(6)
b [Å]	13.897	13.893(9)	13.7006(8)
c [Å]	14.276	14.287(3)	14.1184(9)
α [°]	119.70	61.227(3)	61.028(3)
β [°]	87.89	79.827(2)	79.631(4)
γ [°]	81.90	81.782(1)	81.904(4)
V [Å ³]	1657	1685.5(9)	1605.89(17)

Abbildung 6.5: Links: Der Vergleich des aufgezeichneten Diffraktogramms der ethanolischen Lösung nach 12 Minuten (schwarz) mit dem aus der Kristallstruktur des α -Polymorphs simulierten Diffraktogramm (rot) zeigt das Auftreten einer Zwischenstufe, die anhand ihres Ramanspektrums als β -Nifedipin identifiziert wurde. Die Reflexlagen der über eine Indizierung erhaltenen Elementarzelle (Balken) stimmen gut überein. Rechts: Vergleich der Gitterparameter der indizierten Elementarzelle von β -Nifedipin (1) [337] mit den Werten aus der ab-initio-Strukturlösung (2) [338] und denen der Kristallstruktur (3) [339].

Die Zwischenprodukte β , γ und g-Nifedipin sind kinetisch bevorzugt, und werden somit bevorzugt in den hier verwendeten schnell verdunstenden Lösungsmitteln gebildet. Bei den *in situ*-Untersuchungen wurde keine Solvatbildung beobachtet. Deshalb erfolgten weitere Experimente während des langsamen Kristallisationsprozesses in Dimethylsulfoxid.

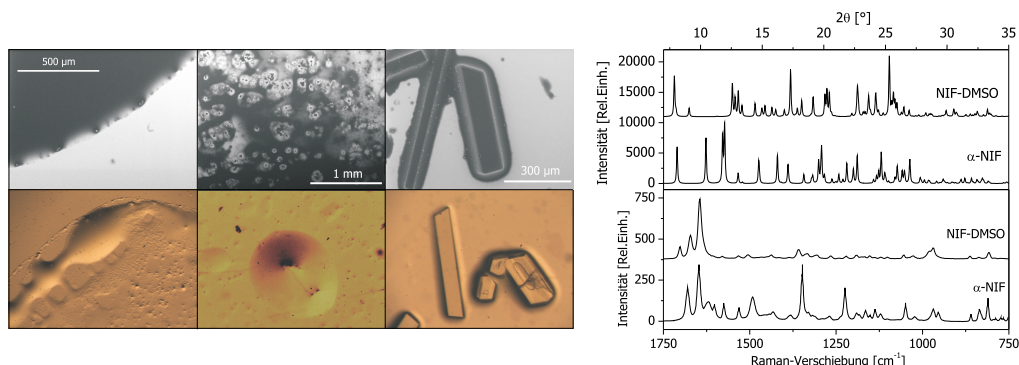


Abbildung 6.6: Links: Mikroskop- (unten) und ESEM-Aufnahmen (oben) über 24 Stunden. Rechts: Vergleich des aus der Kristallstruktur simulierten Diffraktogramms (oben) und des gemessenen Raman-Spektrums (unten) des Nifedipin-DMSO-Solvats mit dem α -Polymorph.

Der Eintrocknungsprozess einer Nifedipin-Lösung in DMSO auf einer Glasoberfläche wurde über einen Zeitraum von 24 Stunden mittels Lichtmikroskop und ESEM untersucht (s. Abb. 6.6 links). Nach einem Tag ist die Verdunstung des Lösungsmittels beendet und es werden gelbe, blockartige Kristalle erhalten. Mittels Ramanspektroskopie (s. Abb. 6.6 rechts unten) und Röntgenbeugung wurden aus der Stammlösung erhaltene Kristalle untersucht. Letzteres führte zur Aufklärung der bislang unbekannten Kristallstruktur des 1:1-Solvates von Nifedipin mit DMSO (s. Abb. 6.7 links). Das triklin in $P\bar{1}$ kristallisierende DMSO-Solvat zeigt eine Konformation ähnlich der des α -Polymorphs und des Dioxan-Solvats, so dass keine Beeinflussung durch das DMSO zu beobachten ist. In dem Cokristall werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Nifedipin- und DMSO-Molekülen ausgebildet ($N1-H1 \cdots O1$, $d(D \cdots A) = 2.877(2) \text{ \AA}$, $d(H \cdots A) = 1.94 \text{ \AA}$). Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse findet sich in Ref. [340]. Das einzige bekannte Solvatomorph von Nifedipin war bis dahin ein Dioxan-Solvat [341]. Die Suche nach Polymorphen und Solvatomorphen ist für die Pharmaindustrie von besonders großem Interesse [342].

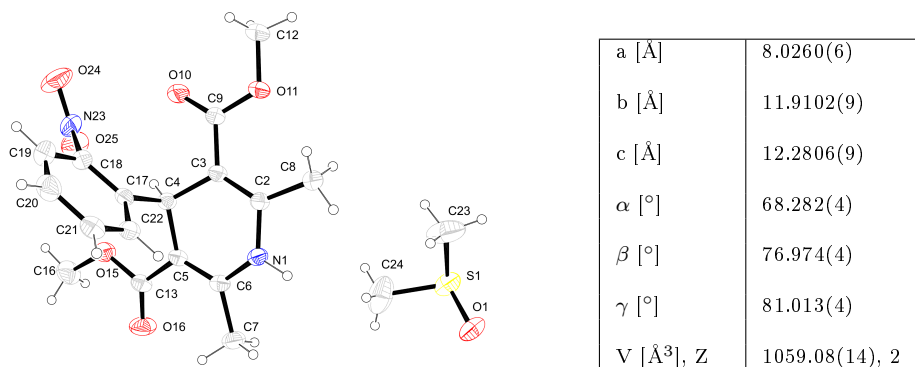


Abbildung 6.7: Darstellung der Konformation und Atomenennung in dem neuen 1:1-Solvat Nifedipin · DMSO (links) und dessen Gitterparameter (rechts).

6.2 HKUST-1 als drug carrier

HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ ($\text{BTC} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3$) (in Folgendem nur noch HKUST genannt) wurde mechanochemisch synthetisiert und das Rohprodukt durch Waschen in Ethanol und Ausheizen im Vakuum aufgereinigt und aktiviert. Das Material verblieb bis zum Experiment unter Vakuum, um etwaige Einlagerungen (z.B. von Wasser) zu vermeiden. Die Reinheit der Probe wurde mittels XRD-Untersuchungen bestätigt (s. Abb. 6.8, schwarz). Die spezifische Oberfläche der aktivierten Probe wurde über Stickstoffadsorption mit Hilfe der BET-Methode bestimmt und betrug $1623 \text{ m}^2/\text{g}$ (s. Abb. 6.13, S. 149). Zur Einlagerung wurden die pharmazeutischen Wirkstoffe Nifedipin, Koffein und Lidocain in verschiedenen massebezogenen Verhältnissen zum MOF in Ethanol gelöst und zu dem Material gegeben. Nach Ablauf verschieden langer Einwirkzeiten wurden die Proben vom Lösungsmittel abgetrennt und getrocknet. Die anhand der Masse der Proben berechnete Beladungskapazität zeigte eine Abhängigkeit von dem Gewichtsverhältnis von MOF und Medikament sowie der Einwirkzeit. Ein Maximum wurde nach einer Inkorporationszeit von drei Wochen und einem Gewichtsverhältnis (MOF : Medikament) von 1 : 2 erreicht.

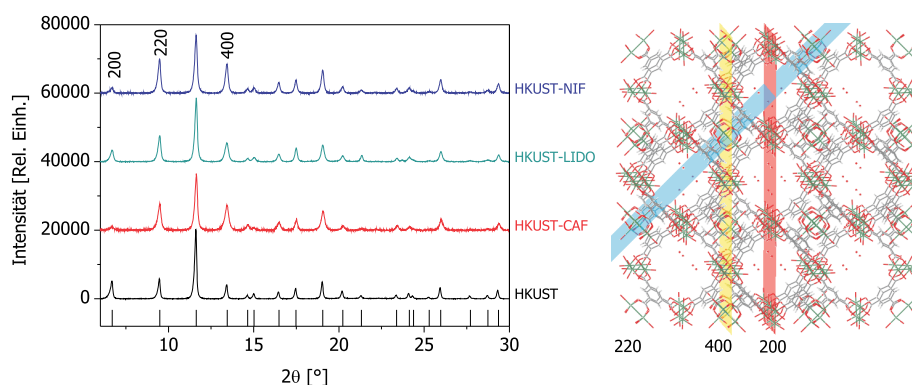


Abbildung 6.8: Links: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme von reinem HKUST (schwarz) und der mit den Wirkstoffen Koffein (rot), Lidocain (grün) und Nifedipin (blau) beladenen Proben mit den aus der Kristallstruktur simulierten Reflexlagen von HKUST [9] (Balken). Rechts: Darstellung des Porensystems in HKUST mit Kennzeichnung der Ebenen 200 (rot), 220 (blau) und 400 (gelb).

Die beladenen Proben wurden mittels XRD charakterisiert (s. Abb. 6.8 links), um Informationen über die Kristallinität und Stabilität des Materials zu erhalten. Ein Vergleich der gemessenen Diffraktogramme vor und nach der Beladung mit den Wirkstoffen lässt keine Unterschiede in den Positionen der Reflexe feststellen. Daraus lässt sich ableiten, dass das Material während der Behandlung stabil und das Netzwerk als Grundstruktur erhalten bleibt. Die Kristallinität des Materials ist unverändert. Allerdings werden Unterschiede in den Intensitäten einzelner Reflexe beobachtet. Besonders deutlich tritt dies bei 6.8° , 9.6° und 13.3° 2θ auf. Wie in Abb. 6.8 links verdeutlicht, sind diese Reflexe den Ebenen 200, 220 bzw. 400 von HKUST zuzuordnen. Die Ebenen 200 und 220 verlaufen mittig durch das Porensystem von HKUST (s. Abb. 6.8 rechts). Unterschiede in der Intensität dieser Reflexe deuten demnach auf eine chemische Veränderung, d.h. die Einlagerung von Gastmolekülen, in den Poren hin.

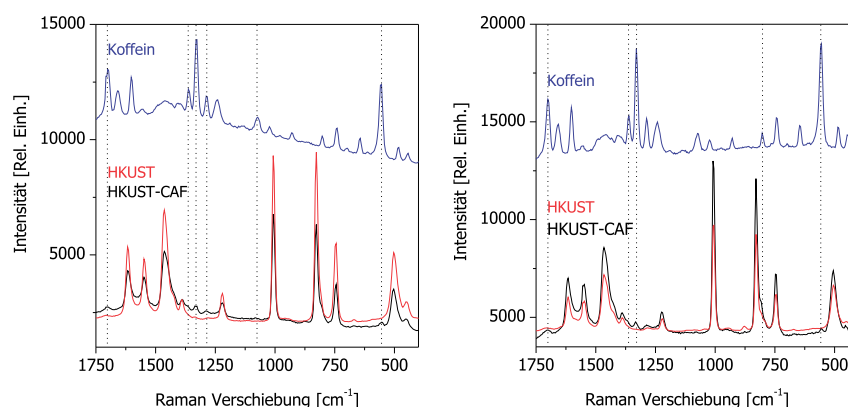


Abbildung 6.9: Vergleich der Ramanspektren von reinem HKUST (rot) und Koffein (blau) mit einer mit dem Wirkstoff beladenen Probe (HKUST-CAF, schwarz) gemessen bei 488 nm (links) und 514 nm (rechts). Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Unterschiede.

Die Wirkstoffe selbst können in den Diffraktogrammen der beladenen Proben nicht detektiert werden. Deshalb wurde zusätzlich Raman-Spektroskopie an den Proben durchgeführt, um die eingelagerten Wirkstoffe im MOF nachzuweisen. Diese Methode besitzt eine höhere Empfindlichkeit als XRD. Für die Raman-Messungen wurden zunächst verschiedene Anregungswellenlängen getestet. Es zeigte sich, dass mit abnehmender Wellenlänge eine verbesserte Qualität der aufgezeichneten Spektren erreicht wurde. Für die mit Koffein beladene Probe HKUST-CAF werden bei den Wellenlängen 488 und 514 nm Spektren ähnlicher Qualität erhalten. Der Vergleich des Spektrums der beladenen Probe mit dem von reinem HKUST zeigt deutlich das Erscheinen zusätzlicher Peaks in der Probe. Diese sind in Abb. 6.9 als gestrichelte Linien gekennzeichnet. Ein Vergleich mit dem Spektrum des reinen Koffeins zeigt eine gute Übereinstimmung zu dessen intensivsten Signalen auf. Besonders deutlich treten die Banden bei ca. 1700, 1330, 1280 und 550 cm⁻¹ hervor. Diese sind (in der genannten Reihenfolge) C=O-Streckschwingungen, Streckschwingungen des

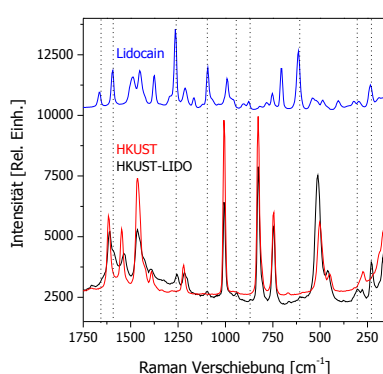


Abbildung 6.10: Vergleich der Ramanspektren (488 nm) von reinem HKUST (rot) und Lidocain (blau) mit einer mit dem Wirkstoff beladenen Probe (HKUST-LIDO, schwarz).

Imidazolrings, C-N-Streckschwingungen und Deformationsschwingungen des Pyrimidinringes des Koffein-Moleküls zuzuordnen. Zudem stimmen die gemessenen Banden des Wirkstoffs gut mit entsprechenden Literaturangaben überein [343, 344]. Das Ramanspektrum der mit Lidocain beladenen Probe HKUST-LIDO weist bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm die beste Qualität auf. Im Vergleich mit dem Spektrum von reinem HKUST sind ebenfalls zusätzliche Peaks zu erkennen (s. Abb. 6.10, gestrichelte Linien). Diese weisen gute Übereinstimmung zu einigen der intensivsten Banden des reinen Wirkstoffs auf. Besonders deutlich sind die Banden bei ca. 1250, 1100 und 230 cm⁻¹ zu erkennen.

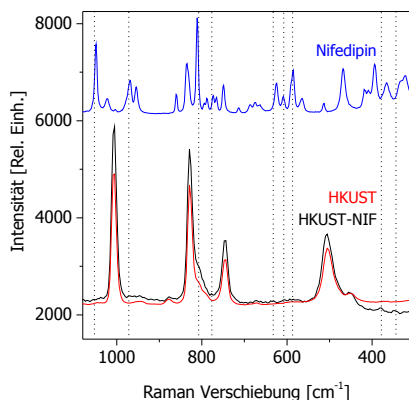


Abbildung 6.11: Vergleich der Raman-spektren (514 nm) von reinem HKUST (rot) und Nifedipin (blau) mit einer mit dem Wirkstoff beladenen Probe (HKUST-NIF, schwarz). Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Unterschiede.

Das Raman-Spektrum der mit Nifedipin beladenen Probe HKUST-NIF besitzt bei der Anregungswellenlänge 514 nm die beste Qualität. Vergleicht man das Spektrum mit dem von reinem HKUST, sind zusätzliche Banden geringer Intensität zu erkennen (s. Abb. 6.11, gestrichelte Linien). Die Übereinstimmung dieser Banden mit den intensivsten Peaks von reinem Nifedipin ist weniger stark ausgeprägt. Gut zu erkennen ist die in diesem Bereich stärkste Bande bei ca. 810 cm^{-1} . Diese könnten den Ring-CH-Deformationsschwingungen des Nifedipin-Moleküls zugeordnet werden. Der Vergleich mit dem Spektrum des reinen Wirkstoffs zeigt auf, dass im Spektrum der beladenen Probe einige Banden (z.B. bei 380 und 360 cm^{-1}) verschoben sind. Dies könnte auf Wechselwirkungen zwischen Wirkstoffmolekül und Wirtsgitter zurückzuführen sein. Die schwache

Intensität der Nifedipin-Banden im Spektrum der beladenen Probe lässt vermuten, dass der Anteil an eingelagertem Wirkstoff geringer ist als bei den zuvor gezeigten Proben HKUST-CAF und HKUST-LIDO. Anhand der Raman-Spektroskopie konnte die Anwesenheit der Wirkstoffe in den Proben nachgewiesen werden. Dies bietet jedoch keinen Beweis dafür, dass die Medikamente tatsächlich in das Porensystem des MOFs einlagert sind. Um diese Information zu erhalten, wurden Untersuchungen zur Porosität der Proben durchgeführt.

Die mittels SAXS gemessenen Streukurven der Proben vor und nach der Beladung mit den Wirkstoffen zeigen deutliche Unterschiede in ihrem Verlauf (s. Abb. 6.12). Die Streukurve der desolvatisierten Probe von reinem HKUST zeigt im Vergleich zu den beladenen Proben einen deutlichen Knick mit einem Maximum bei ca. 0.4 nm . Die beladenen Proben weisen diese Krümmung in der Streukurve nicht auf. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Poren von HKUST mit den Wirkstoffmolekülen gefüllt wurden. Der Unterschied in der Elektronendichte zwischen Pore und Netzwerk sinkt und führt zu veränderten Streukurven, da die Methode auf der Messung von Elektronendichteunterschieden beruht.

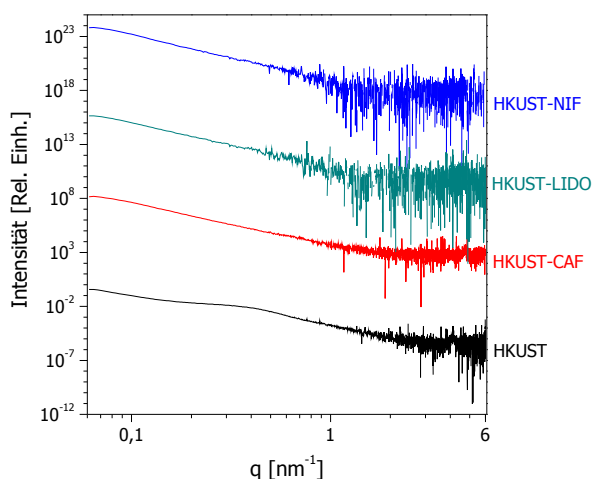
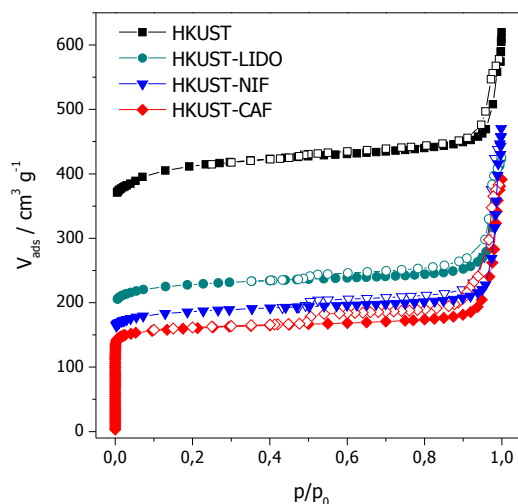


Abbildung 6.12: Vergleich der Streukurven von reinem HKUST (schwarz) und den mit den Wirkstoffen Koffein (rot), Lidocain (grün) und Nifedipin (blau) beladenen Proben.

Die mit den Wirkstoffen beladenen Proben wurden mittels Stickstoffadsorption untersucht. Die gemessenen Isothermen sind in Abbildung 6.13 links dargestellt. Ein Vergleich mit der Probe der reinen Ausgangssubstanz HKUST zeigt eine deutliche Abnahme des adsorbierten Gasvolumens bei den beladenen Proben. Aus den Isothermen wurde die spezifische Oberfläche mittels BET-Methode (SSA_{BET}) für die einzelnen Proben bestimmt (s. Abb. 6.13 rechts). Die Ergebnisse zeigen, dass die Beladung mit den Wirkstoffen zu einer deutlichen Abnahme dieses Wertes führt.



Probe	SSA_{BET} [m²/g]
HKUST	1623
HKUST-LIDO	909
HKUST-NIF	738
HKUST-CAF	640

Abbildung 6.13: Links: Vergleich der gemessenen Stickstoff-Isothermen der reinen Ausgangssubstanz HKUST (schwarz) mit den Proben, die mit den Wirkstoffen Lidocain (HKUST-LIDO, grün), Nifedipin (HKUST-NIF, blau) und Koffein (HKUST-CAF, rot) beladen wurden. Die Adsorption ist durch gefüllte, die Desorption durch leere Symbole dargestellt. Rechts: Übersicht der aus den gemessenen Isothermen bestimmten Werte für die spezifischen Oberflächen SSA_{BET} der Proben vor und nach der Beladung.

Die Abnahme der spezifischen Oberflächen der Proben nach der Beladung weist auf den Einbau der Wirkstoffmoleküle in die Poren des MOFs hin. Dies bedingt eine verringerte Zugänglichkeit der Poren für das Messgas und führt somit zu einem Sinken der Werte der berechneten Oberflächen. Die Werte der SSA_{BET} nehmen mit der Reihenfolge HKUST > HKUST-LIDO > HKUST-NIF > HKUST-CAF ab. Je kleiner dieser Wert ist, desto ausgeprägter zeigt sich das Auftreten einer Hystereseschleife in den Desorptionszweigen der Isothermen. Die Porosität der Proben nimmt nach der Beladung deutlich ab, sinkt jedoch nicht auf null. Daraus lässt sich ableiten, dass nicht das komplette Porensystem, sondern nur ein Teil davon mit den Wirkstoffmolekülen gefüllt wird. Die Kristallstruktur von HKUST besitzt Poren verschiedener Größe (0.9 und 0.4 nm). Bedingt durch die Molekülgröße der Wirkstoffe, kann eine Einlagerung demnach nur in den großen Poren erfolgen. Die daraus resultierende Porenblockierung erklärt das Auftreten der Hystereseschleifen. Die kleineren Poren bleiben auch nach der Beladung mit den Wirkstoffen leer. Die in den Materialien verbleibende Restporosität bedingt, dass eine gewisse Adsorptionskapazität für kleine Gas-moleküle wie N₂ bestehen bleibt.

Die mechanochemisch synthetisierte Ausgangssubstanz HKUST sowie die mit den Wirkstoffen beladenen Proben wurden einer Thermoanalyse unterzogen. Die erhaltenen TG-, DTG- und DTA-Kurven (s. Abb. 6.14) der beladenen Materialien zeigen deutliche Unterschiede im Vergleich zu der leeren Netzwerkverbindung. Betrachtet man die gemessenen DTG-Kurven, so lässt sich der Gewichtsverlust aller Proben grob in zwei Stufen unterteilen (s. Abb. 6.14 mittig). In der ersten Stufe, die bis ca. 250°C verläuft, verlieren die beladenen Proben deutlich weniger an Gewicht als das reine HKUST (s. Abb. 6.14 oben). Wie durch Betrachtung der simultan aufgezeichneten DTA-Kurven zu erkennen ist, korreliert diese erste TG-Stufe mit zwei DTA-Effekten (s. Abb. 6.14 unten). Der erste Effekt (zw. RT und ca. 200°C) verläuft endotherm, woraus geschlossen wird, dass er durch die Abgabe von Lösungsmittel hervorgerufen wird. Demnach ist in den Poren der beladenen Proben deutlich weniger Lösungsmittel eingelagert als im reinen HKUST. Gefolgt wird dieser von einem schwach ausgeprägten exothermen DTA-Effekt bis ca. 250°C. Bei einer Temperatur von ca. 275°C setzt die zweite Stufe des Gewichtsverlusts ein. Sie korreliert mit mehreren überlagerten exothermen DTA-Effekten und beruht auf dem Zerfall des Netzwerkes und der Verbrennung der organischen Fragmente. Die Verbrennung ist bei allen Proben bei ca. 420°C beendet. Auch zwischen den einzelnen thermoanalytischen Untersuchungen der beladenen Proben lassen sich Unterschiede erkennen. Die Probe mit Lidocain, das weniger lipophil als die anderen Medikamente ist, zeigt ein anderes Desolvatisierungsverhalten von RT bis hin zu ca. 160°C. Zwischen 160 - 300°C zeigt die Probe mit Koffein einen geringeren Gewichtsverlust als die anderen Proben.

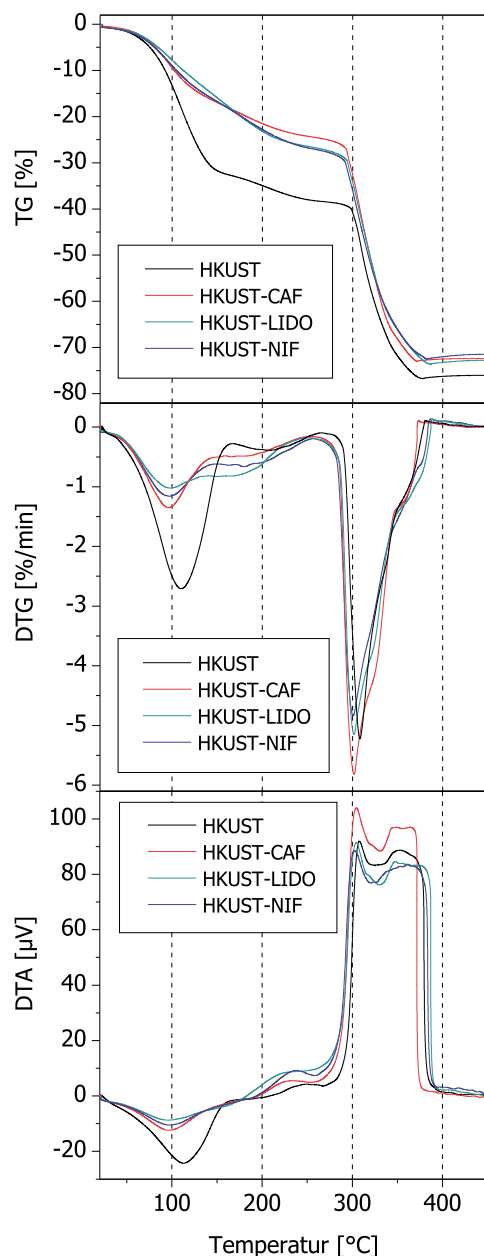


Abbildung 6.14: Vergleich der TG- (oben), DTG- (Mitte) und DTA-Kurven (unten) der reinen HKUST-Probe (schwarz) mit den mit Koffein (CAF, rot), Lidocain (LIDO, grün) und Nifedipin (NIF, blau) beladenen Proben.

Simultan zu den thermoanalytischen Messungen wurde durch ein gekoppeltes Massenspektrometer eine Untersuchung der freiwerdenden flüchtigen Bestandteile der Proben durchgeführt. Durch den Vergleich mit den Messungen des reinen HKUST, dient dies einem weiteren qualitativen Nachweis für die Anwesenheit der Wirkstoffe. Zudem kann somit der Temperaturbereich bestimmt werden, in dem die Wirkstoffabgabe auftritt. Die mit Koffein beladene Probe HKUST-CAF zeigt deutliche Signale bei den Ionenströmen der Masse-zu-Ladungsverhältnisse 56, 57 und 58 zwischen 300 und 400°C (s. Abb. 6.15). Diese Signale wurden in keiner der anderen Proben detektiert und sind demnach auf die Abgabe von Koffein zurückzuführen.

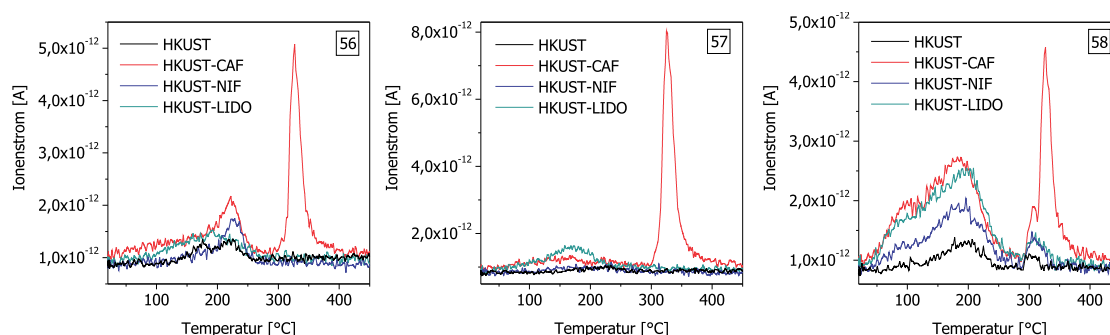


Abbildung 6.15: Die mit Koffein beladene Probe (HKUST-CAF, rot) zeigt bei den Ionenströmen der m/z -Verhältnisse 56, 57 und 58 deutliche Signale im Vergleich zu den anderen Proben.

Betrachtet man ein Referenz-Massenspektrum des reinen Wirkstoffs Koffein (SDBS), so besitzt dieses die intensivsten Signale bei m/z 194, 109 und 55. Der M^+ -Peak bei 194 kann von dem verwendeten Gerät nicht detektiert werden, da dessen Messbereich bei 130 endet. Das zu erwartende Fragmentierungsmuster des Koffeinmoleküls ist in Abb. 6.16 dargestellt. Durch C-N-Bindungsbrüche an den Positionen 1 und 2 wird der substituierte Pyrimidinring abgespalten ($M = 138$). Werden von diesem weiterhin an Position 3 und 4 die beiden Methylgruppen entfernt (-30) und ein Proton aufgenommen, entsteht das Fragment mit der Masse 109 des Referenzspektrums. Dieses Signal wurde in der Probe nicht detektiert. Das Rest-Fragment $C_2H_4N_2$ besitzt die Masse 56 Da. Seine Deprotonierung erklärt das Signal 55 im Referenzspektrum. Die gemessenen Ionenströme der mit Koffein

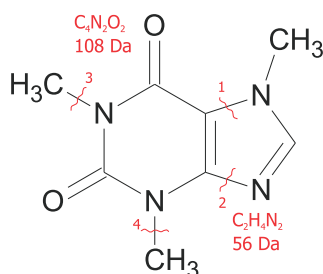


Abbildung 6.16: Darstellung der erwarteten Fragmentierung des Koffein-Moleküls mit Angabe der Massen.

beladenen Probe zeigen kein Signal bei dieser Masse. Allerdings lassen sich für die Massen 56, 57 und 58 sehr deutliche Signale messen, die in den anderen Proben nicht detektiert werden (s. Abb. 6.15). Diese beruhen auf weiteren Protonierungen des Fragments und stellen einen Nachweis für das Vorhandensein des Koffeins in der Probe dar. Sie erscheinen in einem Temperaturbereich von 300 - 400°C. In diesem Bereich hat die Zersetzung des Netzwerks von HKUST bereits eingesetzt. Dies lässt vermuten, dass das Koffein bis tief in das Porensystem des MOFs eingedrungen ist und erst frei wird, wenn das Gerüst zerstört wird, sowie dass Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast bestehen.

Die Wirkstoffe Lidocain und Nifedipin konnten unter den gegebenen Messbedingungen nicht detektiert werden. Aus diesem Grund wurden die TA/MS-Messungen der entsprechenden Proben an einer anderen Apparatur wiederholt, welche in einem größeren Massebereich detektieren kann. Für die Untersuchungen wurde das gleiche Temperaturprogramm wie zuvor eingesetzt. In Abbildung 6.17 links sind die erhaltenen Ergebnisse für die mit Lidocain beladene Probe HKUST-LIDO dargestellt. In einem Temperaturbereich von 250 - 325°C erscheint deutlich ein Ionenstrom-Signal für das m/z -Verhältnis 86, welches bei reinem HKUST nicht detektiert wird. Ein Vergleich mit einem Referenz-Massenspektrum von Lidocain aus der Datenbank SDBS zeigt, dass dies das intensivste und nahezu einzige Signal darstellt, welches für das Molekül zu erwarten ist. Die Intensitäten der anderen Signale sind um mehr als Faktor zehn schwächer und somit zu vernachlässigen. Das Fragment der Masse 86 entspricht dem Rest $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$ der Seitenkette und entsteht als α -Spaltung durch einen C-C-Bindungsbruch wie in Abb. 6.17 rechts dargestellt.

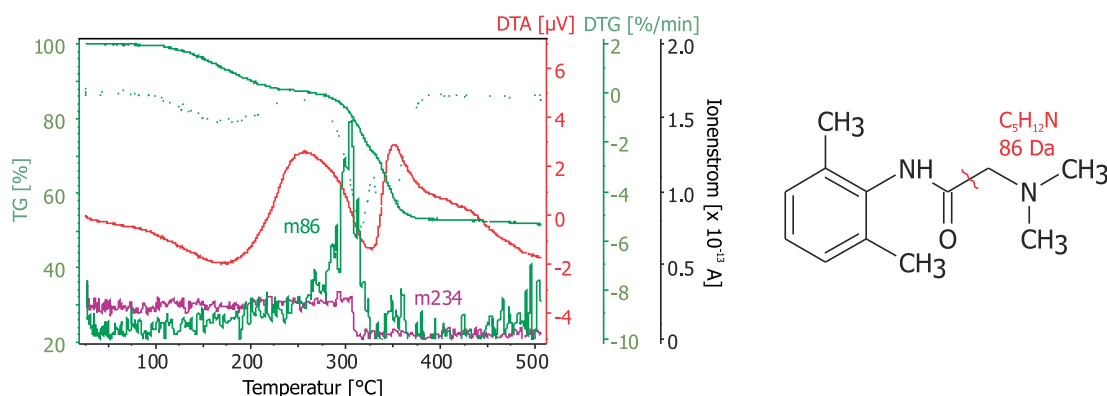


Abbildung 6.17: Links: Darstellung der TG- (grün), DTG- (grüne Punkte) und DTA-Kurven (rot) der Probe HKUST-LIDO mit den simultan gemessenen Ionenströmen der m/z -Verhältnisse 86 und 234. Rechts: Darstellung der erwarteten Fragmentierung des Lidocain-Moleküls mit Angabe der entsprechenden Fragment-Masse.

Die charakteristischen Fragmente von Nifedipin (224, 268, 284, 329, 330) wurden in der Wiederholungsmessung ebenfalls nicht detektiert bzw. liegen außerhalb des Messbereichs. Es wird vermutet, dass aufgrund der Molekülgröße die eingelagerte Menge im Verhältnis zum MOF so gering ist, dass sie sich unterhalb der Nachweisgrenze befindet.

Die thermoanalytischen Untersuchungen belegen die Anwesenheit der Wirkstoffe Koffein bzw. Lidocain in den beladenen HKUST-Proben. Die Temperaturintervalle, in denen die Moleküle detektiert werden, liegen mit 300 - 400°C (CAF) bzw. 250 - 325°C (LIDO) in einem Bereich, in dem die Zersetzung der Netzwerkstruktur des Trägermaterials HKUST bereits eingesetzt hat. Über den aus den TG-Daten erhaltenen Gewichtsverlust der Proben können demnach keine Rückschlüsse auf die Menge an eingelagerten Gastmolekülen bzw. den Grad der Beladung getroffen werden, da dieser von dem Gewichtsverlust beim Zerfall des Wirtsgitters selbst überlagert wird. Die Thermoanalyse belegt weiterhin, dass die mit den Wirkstoffen beladenen Proben zusätzlich Lösungsmittelmoleküle in den Poren eingelagert haben. Anhand des niedrigeren Gewichtsverlustes in der ersten TG-Stufe ist ersichtlich, dass die abgegebene Solvens-Menge erwartungsgemäß deutlich geringer ist als bei reinem HKUST, da das zugängliche Volumen der Poren durch die interkalierten Wirkstoff-

fe verkleinert ist. Aus der Betrachtung der Ionenstrom-Signale der entsprechenden charakteristischen m/z -Verhältnisse folgt, dass sich diejenigen Temperaturbereiche überlappen, in denen die Abgabe des zur Einlagerung verwendeten Ethanol- bzw. von Wasser aus der Kristallstruktur auftritt. Eine Differenzierung der resultierenden Gewichtsverluste ist demnach nicht möglich, so dass anhand der TG-Daten keine Rückrechnung auf die Menge an eingelagerten Ethanol- bzw. Wassermolekülen erfolgen konnte.

Tabelle 6.1: *Ergebnisse der Elementaranalysen CHN für die mit den Wirkstoffen Koffein (CAF), Lidocain (LIDO) und Nifedipin (NIF) beladenen Proben im Vergleich zur reinen Ausgangssubstanz HKUST.*

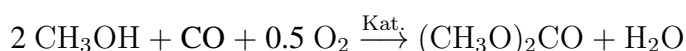
Probe	C [%]	H [%]	N [%]
HKUST	27.10	3.978	0.034
HKUST-CAF	32.73	3.976	1.485
HKUST-LIDO	36.97	4.652	0.755
HKUST-NIF	33.56	4.184	0.204

Die Ergebnisse einer als Dreifachmessungen durchgeführten Elementaranalyse CHN sind als Mittelwerte in Tabelle 6.1 aufgeführt. Sie zeigen deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen den mit den Wirkstoffen behandelten Proben und der Ausgangssubstanz HKUST. Der Stickstoffgehalt der beladenen Proben steigt, da dieser im Gegensatz zu der Ausgangssubstanz in jedem der drei Wirkstoffmoleküle enthalten ist. Eine Berechnung der Menge an eingelagerten Wirkstoff- und Lösungsmittelmolekülen aus den TG-Daten ist aus den oben genannten Gründen nicht möglich. Jedoch kann aus den Ergebnissen der Elementaranalysen eine Abschätzung erfolgen. Beispielsweise beträgt für das Szenario HKUST : CAF : EtOH : H₂O von 1 : 0.25 : 1 : 3 das theoretische Verhältnis C: 32.48 %, H: 4.03 %, N: 1.72 %. Dies stimmt gut mit den gemessenen Ergebnissen überein. Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass das MOF HKUST als drug carrier zur Einlagerung von pharmazeutischen Wirkstoffmolekülen genutzt werden kann. Die Interkalation von festen Medikamenten wurde erstmalig an diesem System untersucht. Bislang wurde HKUST für pharmazeutisch relevante Anwendungen nur zur Adsorption von gasförmigem Stickstoffmonoxid eingesetzt, das eine biologische Aktivität besitzt und z.B. als Antithrombose-Material fungiert [99]. Die Einlagerung der Wirkstoffe in die Poren des MOFs konnte durch veränderte Reflexintensitäten in den Pulverdiffraktogrammen, unterschiedliche SAXS-Streukurven und durch das Erscheinen Wirkstoff-spezifischer Banden in den Ramanspektren belegt werden. Durch Gasadsorptionsmessungen wurde eine durch die Interkalation verursachte Abnahme der Porosität der beladenen Proben festgestellt. Eine Abschätzung des Wirt-Gast-Verhältnisses gelingt über den Vergleich mit dem Ergebnis einer durchgeführten Elementaranalyse, wodurch eine sinnvolle theoretische Summenformel abgeleitet werden kann. Des Weiteren lassen die Ergebnisse das Vorliegen von Wirt-Gast-Wechselwirkungen vermuten.

Kapitel 7

Anwendung als Katalysator

MOFs sind aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften und einem großen Spektrum an chemischen Funktionalisierungsmöglichkeiten ideal für den Einsatz als Katalysator geeignet. Dennoch ist bis 2008 die Anzahl der veröffentlichten Untersuchungen zu diesem Anwendungsgebiet eher gering. Dies ist bedingt durch die relativ geringe thermische Belastbarkeit vieler MOFs. Für die eigenen Untersuchungen wurde deshalb eine katalytische Reaktion ausgewählt, die unter milden Bedingungen verläuft. Die Dimethylcarbonat-Synthese aus Methanol verläuft bei Temperatur zwischen 130 - 190°C als eine direkte oxidative Carbonylierung:



7.1 Katalysierte Dimethylcarbonatsynthese

Dimethylcarbonat (DMC, s. Abb. 7.1) ist eine umweltverträgliche Verbindung mit einer vielfältigen Reaktivität. In verschiedenen organischen Green-Chemistry-Synthesen dient sie deshalb als Ersatz von toxischen, korrosiven und Abfall-produzierenden Substanzen wie einerseits Dimethylsulfat oder Methylhalogeniden als Methylierungs- bzw. Phosgen als Carbonylierungsreagenz [345–347]. Weiterhin findet es Verwendung als dipolares aprotisches Lösungsmittel und als alternatives Benzin-Additiv um die Oktanzahl zu erhöhen [348, 349], wobei es die umweltschädliche Verbindung Methyl-*tert*-butylether ersetzen kann. Ausgehend von dem Edukt Methanol gibt es viele Synthesewege für DMC [348]. Die

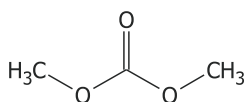


Abbildung 7.1: Strukturformel von Dimethylcarbonat (DMC).

klassische Umsetzung verwendet dabei Phosgen, ist jedoch aufgrund des hohen Sicherheitsrisikos kaum mehr von Bedeutung. Weiterhin wird eine zweistufige Reaktion über Methylnitrit mit PdCl₂- oder FeCl₃-imprägnierten Aktivkohlen angewandt (UBE, Japan, [350]). Durch den Verlust von HCl während der Reaktion sind Katalysator-Regenerations-Schritte nötig, zudem wird toxisches, umweltschädliches Stickstoffmonoxid freigesetzt.

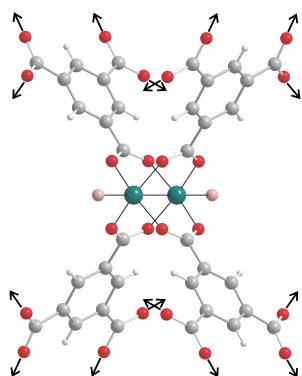


Abbildung 7.2: Darstellung der $[Cu_2(BTC)_4(X)_2]$ -Einheit (X sind Solvensmoleküle) in HKUST-1.

Die direkte oxidative Carbonylierung von Methanol zu DMC stellt dazu eine umweltfreundliche Alternative dar. Als Katalysator diene zunächst Kupferchlorid $CuCl$ bei Flüssigphasen- bzw. $CuCl/PdCl_2$ oder $CuCl$ /Aktivkohle bei Gasphasen-Reaktionen (ENI-Chem, Italien, [351]). Dieser Katalysator ist einerseits hydrolyseempfindlich, weiterhin wird bei der Reaktion korrosives HCl freigesetzt, welches die Apparatur schädigt, und es tritt eine schnelle Desaktivierung des Katalysators ein. In neueren Untersuchungen zu Gasphasen-Prozessen mit chlorfreien Katalysatoren wurden erfolgreich Cu-haltige Zeolithe, z.B. CuY , zur Katalyse der Reaktion eingesetzt [352, 353]. Jedoch sind die Synthesen dieser Katalysatorsysteme äußerst aufwändig. Nach der zeit- und

kostenintensiven Herstellung des Zeolith-Trägermaterials schliessen sich mehrere komplizierte Präparationsschritte an (Imprägnierung, Ionenaustausch, Fällung von Nebenprodukten, Tempern bei hohen Temperaturen und inerten Bedingungen), bis letztendlich ein ausreichend reines Material mit katalytischer Aktivität erhalten wird. Aufgrund der steigenden DMC-Nachfrage auf dem Weltmarkt besteht ein großes industrielles Interesse an neuen Katalysatoren für die Umsetzung. MOFs erscheinen hierbei, basierend auf den strukturellen Analogien zu Zeolithen, als geeignete Kandidaten. Da sich kupferhaltige Systeme in der Geschichte der DMC-Synthese als die effizientesten Katalysatoren bewährt haben, wurde in den eigenen Untersuchungen die Verbindung HKUST-1 $[Cu_3(BTC)_2]_n$ ($BTC = C_6H_3(COO)_3$) getestet. Durch Abgabe der axial koordinierten Solvensmoleküle X aus der $[Cu_2(BTC)_4(X)_2]$ -Einheit (sog. Schaufelrad-Cluster, s. Abb. 7.2) werden ungesättigte Metallzentren generiert, die Lewis-sauer und sehr reaktiv sind [75]. Die Poren sind mit 9 Å ausreichend groß um nach Einlagerung der gasförmigen Edukte als Nano-Reaktoren zu fungieren, in denen das Produkt DMC gebildet wird. Das Dimethylcarbonat-Molekül besitzt Dimensionen von ca. 4×5 Å. Zudem sind die Poren sogar etwas größer und die spezifische Oberfläche nahezu doppelt so groß als in NaY-Zeolith (7 Å, ca. $900 \text{ m}^2/\text{g}$). HKUST-1 sollte somit aufgrund seiner chemischen und thermischen Eigenschaften (stabil bis 280°C) zur Katalyse der obigen Reaktion geeignet sein. Die mechanochemische Synthese der Verbindung bietet neben einem sehr schnellen, einfachen und quantitativen Zugang den Vorteil, dass das Produkt als feinpulvriges Material mit vergrößerter Oberfläche erhalten wird.

Die katalytischen Testungen fanden am LIKAT (Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock) statt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Katalysator-Testapparatur zur Synthese von Dimethylcarbonat unter erhöhtem Druck sowie der Durchführung findet sich im Anhang (s. Abb. ??). Das Reaktionsgemisch bestand aus Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Methanol. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von $130 - 190^\circ\text{C}$. Die Analyse der Produkte erfolgt bei Normaldruck in einem konstanten Teilgasstrom mittels Gaschromatographie.

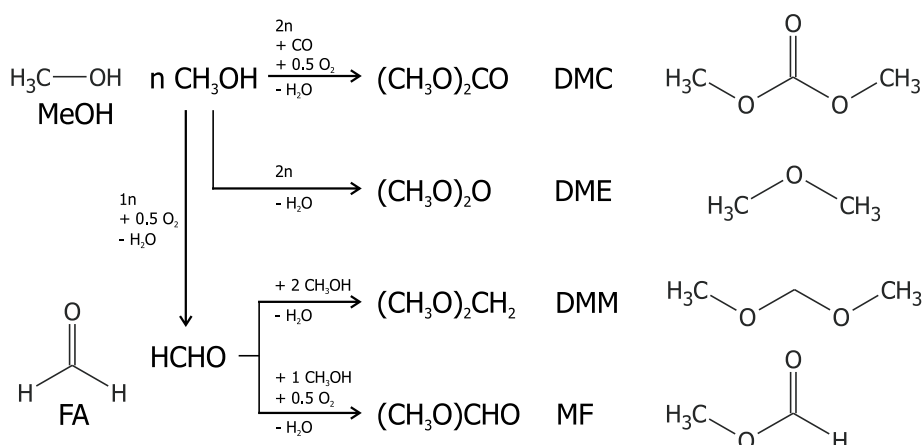


Abbildung 7.3: Reaktionsschema der Synthese von Dimethylcarbonat (DMC) aus Methanol (MeOH) und die erwarteten Nebenreaktionen zu Dimethylether (DME), Dimethylmethan (DMM) und Methylformiat (MF). Die Bildung von DMM und MF verläuft über das Zwischenprodukt Formaldehyd (FA).

Die Reaktionsgleichung für die direkte oxidative Carbonylierung von Methanol (MeOH) zu Dimethylcarbonat (DMC) sowie die zu erwartenden Nebenreaktionen sind in Abb. 7.3 dargestellt. Dimethylether (DME) entsteht durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion aus zwei Molekülen Methanol und ebenfalls in geringem Maße bei einer thermischen oder katalytischen Zersetzung von DMC. Bei einer Umsetzung von Methanol unter oxidativen Bedingungen ist zudem die Bildung von Formaldehyd (FA) zu erwarten. Die technische oxidative FA-Synthese verläuft katalysiert unter Verwendung von metallischem Silber oder Metalloxiden. Diese Nebenreaktion ist somit Indiz für das Vorliegen von redox-aktiven Zentren im Katalysator der DMC-Synthese. Für das entstandene FA bieten sich zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion an. Zum einen kann durch eine Kondensationsreaktion mit zwei Äquivalenten Methanol Dimethoxymethan (DMM) gebildet werden. Diese zweistufige Reaktion verläuft zunächst über das Halbacetal, aus dem mit einem weiteren Molekül Methanol das Acetal DMM entsteht. Zum anderen kann FA durch eine oxidative Umsetzung mit Methanol die Bildung von Methylformiat (MF) verursachen. Eine Bildung von MF aus Methanol und CO verläuft nur im stark Basischen und sollte hier nicht zu erwarten sein.

7.2 HKUST-1 als Katalysator bei der DMC-Synthese

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene HKUST-1-Proben getestet. Zum einen wurde das Rohprodukt der mechanochemischen Synthese direkt, d.h. ohne Aufreinigung, eingesetzt (Probe (1)). Wie andere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, sind in diesem Material Essigsäure-Moleküle, die als Nebenprodukt bei der Synthese freierwerden, in den Poren des MOFs eingelagert. Dies resultiert in einer verkleinerten spezifischen Oberfläche des Materials. Als zweite Probe wurde ein aktiviertes HKUST-1 untersucht (Probe (2)). In diesem sind die Poren frei von Gastmolekülen, wodurch das Material eine deutlich höhere spezifische Oberfläche besitzt. Durch einen Aktivierungsschritt liegen aktive, Lewis-saure Zentren vor. Der Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Proben läßt Rückschlüsse auf die für die katalytische Aktivität relevanten Parameter zu, sowie eine eventuelle Rekonstruktion des der Reaktion zugrunde liegenden Mechanismus.

Die Proben (1) und (2) wurden mittels XRD bezüglich ihrer Reinheit untersucht. Die gemessenen Diffraktogramme stimmen untereinander, sowie mit den aus der Kristallstruktur simulierten Reflexlagen von HKUST-1, überein (s. Abb. 7.4 links). Die durch Stickstoffadsorption gemessenen Isothermen sind in Abbildung 7.4 rechts dargestellt. Mittels BET-Verfahren wurden aus ihnen die spezifischen Oberflächen der Proben (SSA_{BET}) berechnet. Für (1) beträgt der Wert $703 \text{ m}^2/\text{g}$. Mit $1623 \text{ m}^2/\text{g}$ ist der Wert von (2) mehr als doppelt so groß. Die Isotherme von (1) zeigt erwartungsgemäß aufgrund von Porenblockierung durch die eingelagerten Essigsäuremoleküle eine stark ausgeprägte Hystereseschleife.

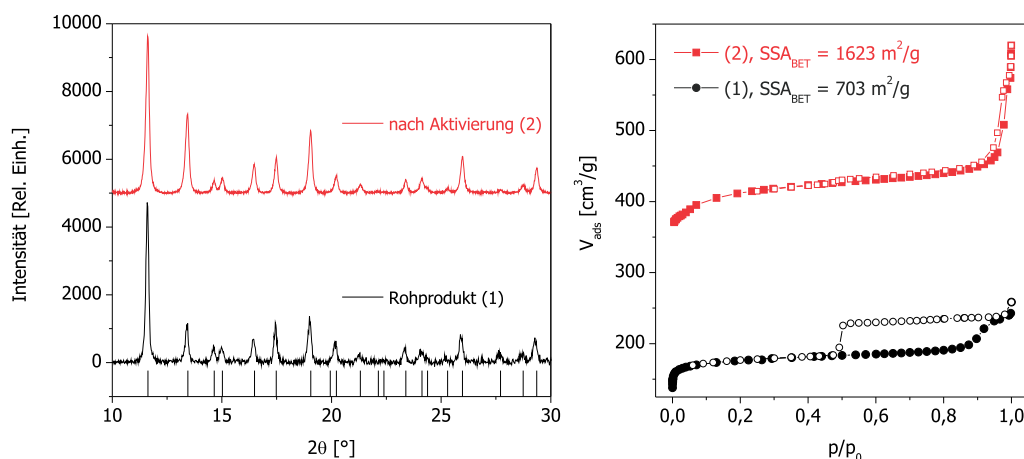


Abbildung 7.4: Vergleich des mechanochemischen Rohprodukts (1) (schwarz) und der aktivierten Probe (2) (rot) von HKUST-1. Links: Darstellung der gemessenen Diffraktogramme mit Vergleich zu den theoretischen Reflexlagen simuliert auf Basis der Kristallstruktur (Balken). Rechts: Darstellung der gemessenen Stickstoff-Isothermen mit Angabe der daraus mittels BET-Verfahren berechneten spezifischen Oberflächen (SSA_{BET}). Die Adsorption ist durch gefüllte, die Desorption durch leere Symbole gekennzeichnet.

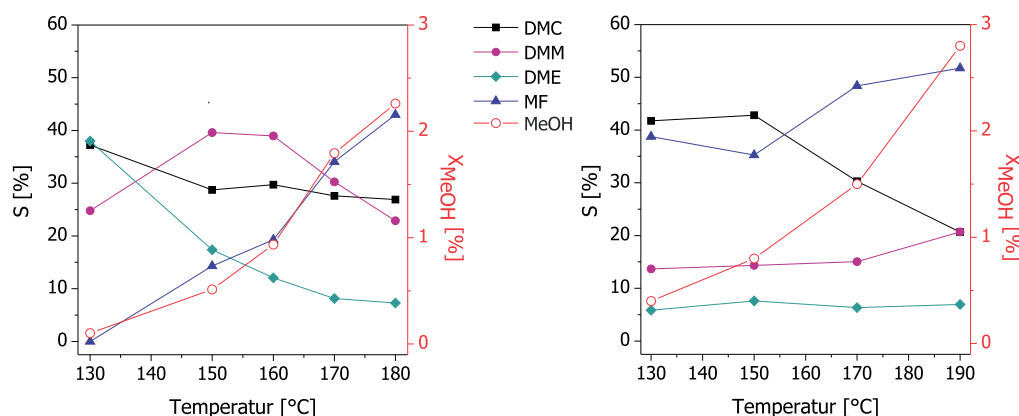


Abbildung 7.5: Vergleich der Katalyse-Ergebnisse der HKUST-Probe (1) (Rohprodukt) von Messreihe I (links) und II (rechts) für den Methanolumsatz (rechte Achse, $X(\text{MeOH})$, rot), sowie die Selektivitäten (linke Achse) für Dimethylcarbonat ($S(\text{DMC})$, schwarz), Dimethoxymethan ($S(\text{DMM})$, pink), Dimethylether ($S(\text{DME})$, grün) und Methylformiat ($S(\text{MF})$, blau).

Die Messung von HKUST-Probe (1) erfolgte über zwei Messreihen (I und II) hinweg, wobei II bei 130°C unter Verwendung derselben Probe neu gestartet wurde. In Abbildung 7.5 sind die Ergebnisse des Methanol-Umsatzes ($X(\text{MeOH})$) und die Selektivitäten der Nebenprodukte Dimethylcarbonat $S(\text{DMC})$, Dimethoxymethan $S(\text{DMM})$, Dimethylether $S(\text{DME})$ und Methylformiat $S(\text{MF})$ für beide Messreihen dargestellt. Zu Beginn der Messreihe I ist erkennbar, dass bei 130 °C hauptsächlich DMC und DME gebildet werden. Die Bildung von DME aus zwei Molekülen Methanol (s. Abb. 7.3) verläuft säurekatalysiert und ist somit auf die in den Poren des HKUST-Rohproduktes eingelagerten Essigsäuremoleküle zurückzuführen. Die resultierende Acidität führt zu einer Dehydratisierung des Methanols und begünstigt die Bildung dieses Nebenprodukts. Bestätigend werden im Chromatogramm unbekannte (nicht zu den erwarteten Nebenprodukten gehörende) Peaks beobachtet, die mit längerer Versuchsdauer rasch an Intensität abnehmen. Mit steigender Temperatur nimmt die DME-Bildung jedoch stark ab, und verbleiben bei Messreihe II konstant auf einem sehr niedrigen Niveau. Die DMC-Selektivitäten liegen am ersten Messtag in einem relativ engen Bereich von 38 bis 27 %. Am zweiten Tag gibt es zunächst einen leichten Anstieg auf 43%, gefolgt von einer Abnahme auf 22% bei 190°C.

Die DMM-Selektivitäten erfahren in Messreihe I zunächst einen Anstieg bei zunehmender Temperatur. Bei 180°C besitzen sie dann wieder ungefähr den Anfangswert von 23%. Am zweiten Tag steigen die Werte nicht über 20% hinaus. In Messreihe I zeigt sich eine starke Zunahme der MF-Bildung auf bis zu 45%, die in Messreihe II auf einem hohen Niveau verbleibt. Dies ist ein Indiz auf eine verstärkte Oxidation vom Methanol, die mit Freisetzung von Cu oder CuO zusammenhängen könnte. Durch die Durchführung von XRD-Untersuchungen nach der Katalyse konnte dies jedoch widerlegt werden. Im Diffraktogramm lassen sich keine Reflexe dafür erkennen (s. Abb. 7.6 rechts).

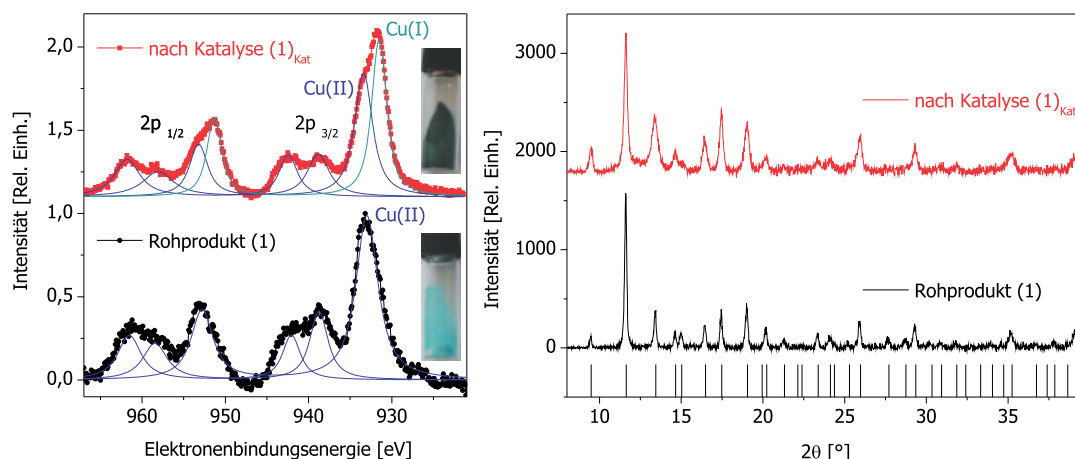


Abbildung 7.6: Vergleich des mechanochemischen Rohprodukts (1) (schwarz) und der Probe nach der katalytischen Testung (1)_{Kat} (rot). Links: Darstellung der gemessenen XPS-Spektren des Cu-2p-Orbitals der Proben im Vergleich mit den theoretischen Peaks von Cu(I) (grün) und Cu(II) (blau) sowie Fotos, die die veränderte Farbe der Proben zeigen. Rechts: Darstellung der gemessenen Diffraktogramme mit Vergleich zu den theoretischen Reflexlagen simuliert auf Basis der Kristallstruktur (Balken).

Die mechanochemisch synthetisierte und unbehandelte Probe (1) und die Probe nach der katalytischen Testung (1)_{Kat} wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die aufgezeichneten Spektren für das Cu-2p-Orbital sind in Abbildung 7.6 links dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die beiden Proben unterscheiden. Während bei (1) erwartungsgemäß nur die theoretischen Peaks für Cu(II) zu erkennen sind, bilden sich bei (1)_{Kat} deutlich Cu(I)-Peaks heraus. Ein Vergleich der Proben mittels XRD zeigt nahezu identische Diffraktogramme (s. Abb. 7.6 rechts). Somit bleibt die Verbindung während der katalytischen Reaktion stabil und behält die Netzwerkstruktur bei. Signifikante koordinative Veränderungen können ausgeschlossen werden, ebenso wie die Bildung von Nebenprodukten, beispielsweise Cu(I)-Verbindungen wie CuO. Die mittels XPS gemessenen Cu(I)-Signale stammen demnach aus der HKUST-Probe, und zeigen damit dessen redox-aktives Verhalten bei der Katalyse. Der Unterschied in der Wertigkeit der Kupferionen ist zudem auch optisch feststellbar. Während die rein zweiwertige Probe (1) eine türkis-blaue Farbe aufweist, ist die gemischt-valente Probe (1)_{Kat} grün gefärbt (s. Abb. 7.6 links).

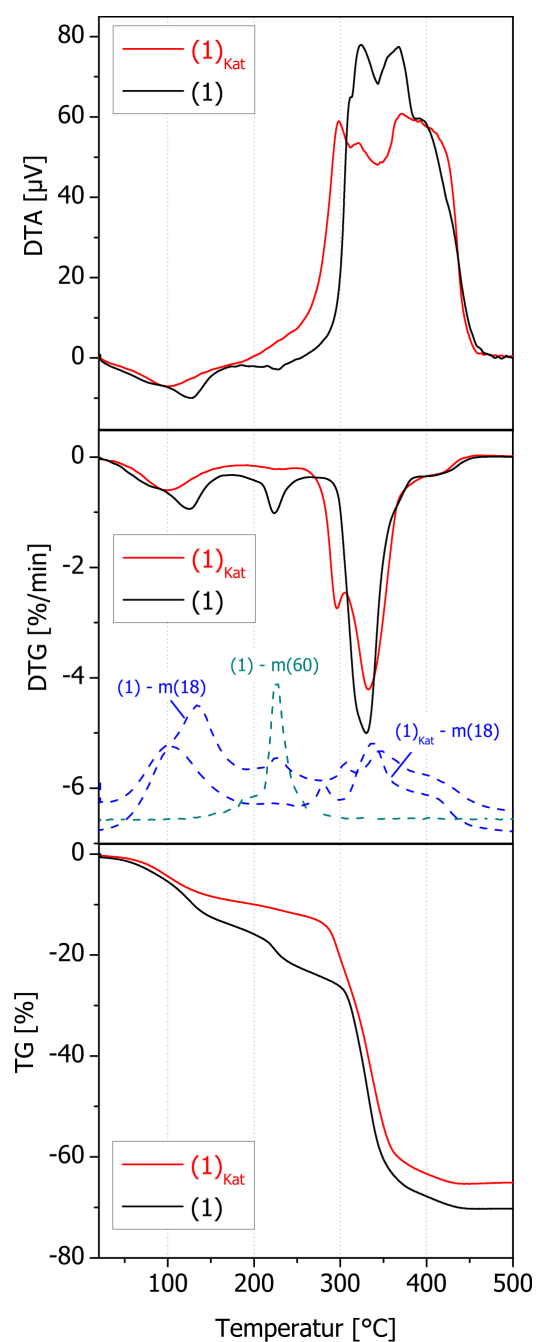


Abbildung 7.7: Vergleich der Ergebnisse der Thermoanalyse der HKUST-Probe (1) (Rohprodukt, schwarz) mit der Probe nach der katalytischen Testung (1_{Kat}) (rot). Unten: TG-Kurven, mittig: DTG-Kurven sowie die Ionenströme der Massen 18 (Wasser, blau) (Skala: 0 bis $2.2 \cdot 10^{-8}$ A) und 60 (Essigsäure, grün) (Skala: $-1 \cdot 10^{-11}$ bis $1.8 \cdot 10^{-10}$).

Der Vergleich der Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchung von Probe (1) vor und nach der katalytischen Testung (1_{Kat}) zeigt deutliche Unterschiede (siehe Abbildung 7.7). Der mittels TG ermittelte Gesamtgewichtsverlust von (1) beträgt 70% und unterteilt sich in drei Stufen. Zwischen Raumtemperatur (RT) und 175°C verliert die Probe 14 % an Gewicht. Die DTA-Ergebnisse zeigen, dass dies mit einem endothermen Effekt korreliert und sich somit auf die Abgabe eines Solvens zurückführen lässt. Durch den Vergleich mit den Daten der simultan durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchung lässt sich feststellen, dass Wasser abgegeben wird. Die dafür charakteristischen Massen 17 und 18 zeigen deutliche Signale in diesem Temperaturbereich. Die zweite Stufe des Gewichtsverlusts von (1) verläuft zwischen 175 und 300°C und ergibt 12%. Der korrelierende DTA-Effekt ist ebenfalls endotherm. Die MS-Untersuchungen zeigen, dass dieser auf die Abgabe der Essigsäuremoleküle zurückgeführt werden kann. Ab 300°C beginnt die Zerstörung der Netzwerkstruktur und die Verbrennung der organischen Bestandteile, wie die exothermen, sich überlagerten DTA-Effekte zeigen. Diese dauern bis ca. 450°C an und die Probe verliert 44% ihres Gewichts.

Die Probe 1_{Kat} verliert mit insgesamt 65% etwas weniger Gewicht als (1) und zeigt einen zweistufigen Verlauf der TG-Kurve. Die erste Stufe verläuft zwischen RT und 200°C und der Gewichtsverlust beträgt 10%. Der korrelierende DTA-Effekt verläuft endotherm, woraus geschlussfolgert wird, dass dieser auf der Abgabe von Solvensmolekülen beruht. Die MS-Untersuchungen zeigen, dass Wasser entweicht sowie dass keine Essigsäure mehr vorhanden ist. Die DTA-Ergebnissen zeigen, dass die Verbrennungsprozesse dieser Probe bereits ab ca. 200°C einsetzen und aus mehreren überlagerten Effekten bestehen. Der Gewichtsverlust bis 450°C beträgt ca. 55%.

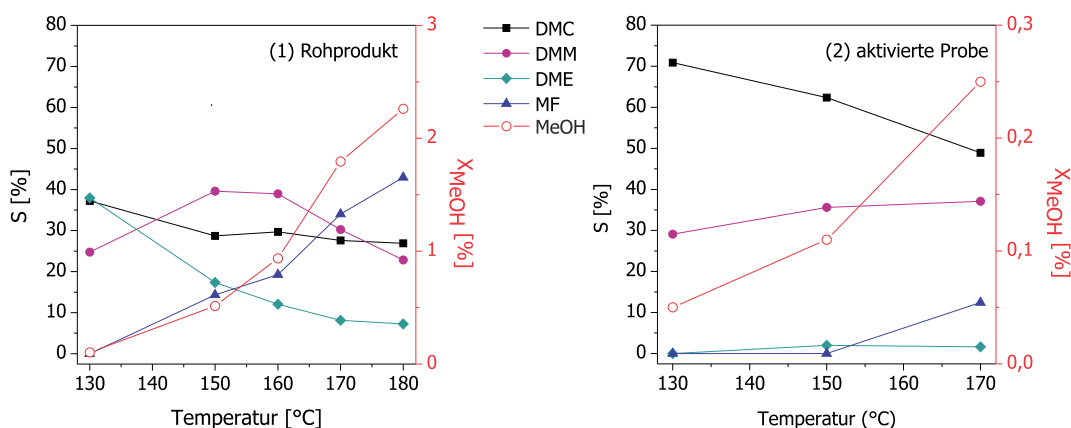


Abbildung 7.8: Vergleich der Katalyse-Ergebnisse der beiden HKUST-Proben (1) (Rohprodukt, links) und (2) (aktivierte Probe, rechts) für den Methanolumsatz (rechte Achse, $X(\text{MeOH})$), sowie die Selektivitäten für Dimethylcarbonat ($S(\text{DMC})$), Dimethoxymethan ($S(\text{DMM})$), Dimethylether ($S(\text{DME})$) und Methylformiat ($S(\text{MF})$).

Wird als Katalysator die HKUST-Probe (2) eingesetzt, erhält man abweichende Ergebnisse. In Abbildung 7.8 sind diese den des ersten Messtages von Probe (1) gegenübergestellt. Bei 130°C ist die DMC-Selektivität von (2) mit nahezu 70% fast doppelt so groß wie bei (1). Auch hier wird mit steigender Temperatur ein Abfall dieses Werts beobachtet. Bei 170°C beträgt $S(\text{DMC})$ ca. 50%. Die DMM-Selektivitäten von (2) verhalten sich relativ ähnlich zu (1) und liegen auch hier in einem engen Bereich von 28-35%. Eine DME-Bildung kann für (2) nur in äußerst geringem Maße beobachtet werden, wohingegen diese bei (1) zu Beginn der Messungen sehr stark war. Dies ist ein Indiz darauf, dass (2) nur geringfügige Acidität besitzt. Und eine Bestätigung dass die DME-Bildung in (1) durch die Essigsäure in den Poren verursacht wird. Die MF-Bildung verläuft in (2) ebenfalls weniger ausgeprägt als in (1). Bei 170°C beträgt die Selektivität nur 10%, während sie bei (1) bei 40% liegt. Die Methanol-Umsätze mit Katalysator (2) sind allerdings geringer (0.25% bei 170°C) als bei (1) (2% bei 170°C).

Im Vergleich zu Cu-haltigen Zeolithen sind die Produktselektivitäten recht ähnlich, woraus abgeleitet werden kann, dass keine modifizierten Reaktionsschritte vorliegen. In der Literatur der letzten Jahre finden sich einige Hinweise für mögliche Reaktionsmechanismen, so könnte die Katalyse beispielsweise über einen Mars-van-Krevelen-Mechanismus verlaufen [354]. Zur Aufklärung der Prozesse, die die katalytische Aktivität von HKUST bei der DMC-Synthese bedingen, ist der Einsatz weiterer analytischer Techniken von Nöten.

Die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse belegen, dass HKUST als Katalysator bei der direkten oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat eingesetzt werden kann. In einer ersten Messreihe eines Vortests, bei der die Versuchsparameter eines anderen Katalysatorsystems übernommen wurden, zeigte sich bereits ein Methanolumsatz von ca. 3 %. Es ist anzunehmen, dass sich dieser Wert durch verbesserte Probenpräparation und eine Optimierung der Parameter auf HKUST nochmals deutlich steigern lässt. In der industriellen Forschung ist ein starkes Bestreben nach verbesserten Katalysatoren für diese Umsetzung zu beobachten. Die Verwendung von kupferhaltigen Zeolithen ist noch relativ neu, und MOFs wurden bislang dafür noch nicht getestet. Dabei bieten sie sich aufgrund vieler Vorteile dafür an. Vor allem in der Herstellung zeigen die Cu-Zeolithe viele Nachteile, und die Synthesen widersprechen den Kriterien einer anzustrebenden Green Chemistry. Wenn man das Konzept von DMC als grünem Reagenz jedoch in aller Konsequenz verfolgen möchte, sollte man auch in der Herstellung der dafür notwendigen Katalysatoren auf Green-Chemistry-Methoden zurückgreifen. Eine Möglichkeit ist hierbei die mechanochemische Synthese. Es zeigt sich sogar, dass das Rohprodukt der mechanochemischen Synthese zu einem deutlich größeren (Faktor 10) Methanolumsatz führt als das aufgereinigte, aktivierte Material. Somit lässt sich durch die in Kap. 4.1.4 vorgestellte mechanochemische Synthese in nur 25 Minuten ein Material erhalten, das direkt zur Katalyse der DMC-Synthese eingesetzt werden kann. Der in den ersten Vortests erreichte Methanol-Umsatz erscheint über Optimierungen des Systems verbesserbar. Der erhaltene Wert ist jedoch vergleichbar mit denen anderer jüngst veröffentlichter Ergebnisse für bereits optimierte Katalysatorsysteme. Beispielsweise berichten Ren et al. 2011 von Cu-SiO₂-TiO₂-Xerogelen als Katalysator zur DMC-Synthese aus Methanol [355]. Der von der Probe Cu5ST10 erreichte Methanol-Umsatz betrug 3.7% und ist somit nur geringfügig größer als das hier mit HKUST erhaltene Ergebnis. Auch die von S. King [352] beschriebenen Umsätze bei CuCl/Aktivkohle- und CuCl/Zeolith-Katalysatoren sind mit 4-6% nicht bedeutend größer. Bedenkt man bei dem Vergleich, dass die publizierten Ergebnisse mit langwierig optimierten Bedingungen und Katalysatorsystemen erreicht wurden, wird deutlich, dass die Verwendung von HKUST als Katalysator für die DMC-Synthese einen aussichtsreichen Ansatz darstellt, dessen weitere Untersuchung anzustreben ist. Hervorzuheben ist hierbei im Besonderen, dass das Rohprodukt der mechanochemischen Synthese direkt für katalytische Anwendung einsetzbar ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Mechanochemische Synthesen und Charakterisierung

Aufbau verschiedener Dimensionalitäten

Die in Kap. 4.1 vorgestellten experimentellen Ergebnisse belegen, dass sich mittels der mechanochemischen Synthese metallorganische Verbindungen in allen Dimensionalitäten phasenrein herstellen lassen (s. Abb. 8.1). Dies wurde exemplarisch für jeweils eine Klasse isostruktureller Verbindungen aufgezeigt, für diese die Mechanochemie eine neue, alternative Synthesemethode darstellt, die schneller und zudem quantitativ verläuft. Beispiel für erhaltene **Monomolekulare Komplexverbindungen (0d)** sind Metaldiisonicotinate $[M(INS)_2(H_2O)_4]$ mit $M = Cd, Co, Cu, Mn$ und Zn . Verbindungen mit **Kettenstrukturen (1d)** sind z.B. Metalloxalate $[M(Ox)(H_2O)_2]_n$ mit $M = Co, Mn, Ni$ und Zn . **Schichtstrukturen (2d)** wurden anhand der Metallmalonate $[M(MS)(H_2O)_2]_n$ mit $M = Co$ und Zn vorgestellt. Der direkte Zugang zu **Netzwerkstrukturen (3d)** über die mechanochemische Synthese wurde anhand des MOFs HKUST-1 $[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]_n$ belegt.

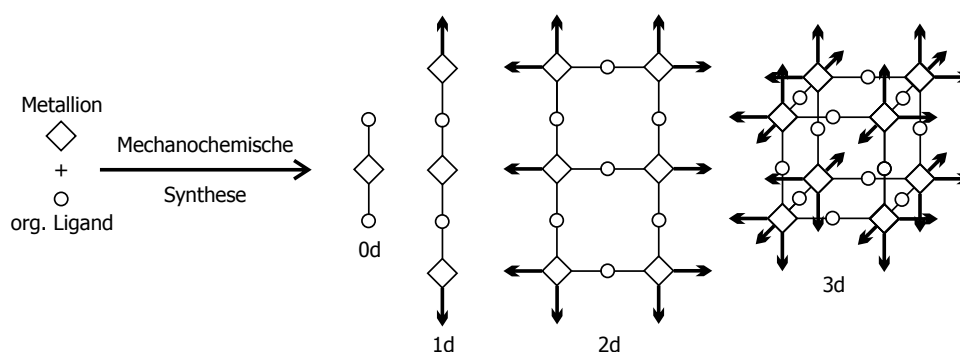


Abbildung 8.1: Über die mechanochemische Synthese können metallorganische Verbindungen in allen Dimensionalitäten hergestellt werden.

Am Beispiel von HKUST-1 wurde zudem gezeigt, dass sich die aufgefundenen Reaktionsparameter auf die Herstellung strukturanaloger Verbindungen anwenden lassen. Durch den Einsatz eines längeren Liganden (4,4',4''-Benzentribenzoesäure H_3BTB anstelle von 1,3,5-Benzentricarbonsäure H_3BTC) konnte so die Struktur von MOF-14 mit einem vergrößerten Porendurchmesser hergestellt werden.

Weiterhin wurde gezeigt, wie sich die niederdimensionalen metallorganischen Verbindungen für die **Vernetzung von Precursoren zu MOFs** mit 3d-Netzwerkstrukturen einsetzen lassen. Eine Möglichkeit dafür ist die Anwendung des zweistufigen Grinding-Annealing-Ansatzes, bei dem mechanochemisch synthetisierte Bausteine durch anschließendes Tempern untereinander zu Gerüststrukturen vernetzt werden (s. Abb. 8.2 oben). Als Beispiel wurden die monomolekularen Komplexverbindungen $[M(INS)_2(H_2O)_4]$ mit $M = Cu$ und Zn in die entsprechenden MOFs $[M(INS)_2]_n$ überführt. Eine weitere Möglichkeit monomolekulare Komplexverbindungen zu

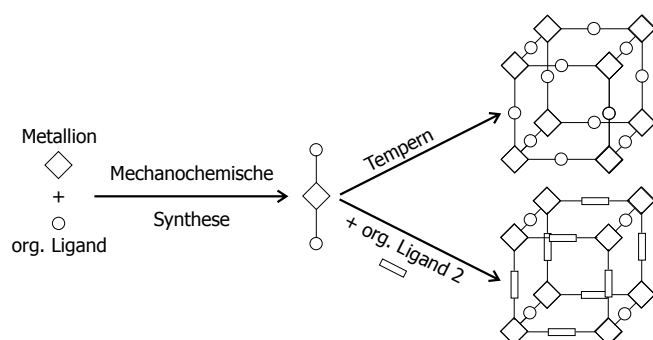


Abbildung 8.2: Mechanochemisch synthetisierte metallorganische Verbindungen mit niedriger Dimensionalität können auf zwei Arten zu Gerüstverbindungen vernetzt werden.

höherdimensionalen Strukturen zu vernetzen, wurde durch das Einführen eines zweiten Liganden erreicht. So gelingt es die Bausteine durch die mechanochemische Synthese miteinander zu MOFs mit gemischten Liganden zu verbrücken (s. Abb. 8.2 unten). Es wurde gezeigt, dass $[Cu(PDC)(H_2O)_2]$ durch den Einsatz des zweiten Liganden 4,4'-Bipyridin in die Verbindung $[Cu_3(PDC)_3(bipy)_{1.5}(H_2O)_{2.25}]_n$ überführt werden kann.

Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Produktbildung

In Kap. 4.2 wurden diejenigen Parameter der mechanochemischen Synthese aufgezeigt, die einen Einfluss auf die Produktbildung ausüben. Es wurde belegt, dass ihre Kontrolle zur gezielten Synthese verschiedener Verbindungen eingesetzt werden kann.

Der Einfluss der gewählten **Stöchiometrie der Edukte** auf die Produktbildung wurde an der mechanochemischen Umsetzung von Kupferacetat und 2,6-Pyridindicarbonsäure (PDC) aufgezeigt. Ein Verhältnis von Metallsalz zu Ligand von 1:1 führt zur Bildung von $[Cu(PDC)(H_2O)_2]$, wohingegen durch das Verhältnis 1:2 $[Cu(PDC)_2] \cdot H_2O$ entsteht. Demnach lässt sich durch Vorgabe der Stöchiometrie direkt die phasenreine Bildung des gewünschten Produktes über die mechanochemische Synthese erreichen. Zusätzlich kann dabei die Dimensionalität des Produkts eingestellt werden. So führt die mechanochemische Umsetzung von Cobaltacetat mit Malonsäure (MS) im Verhältnis 1:2 zur Bildung der monomolekularen Komplexverbindung $[Co(MS)_2(H_2O)_2]$, wohingegen bei einer 1:1-Reaktion die zweidimensionale Schichtstruktur $[Co(MS)(H_2O)_2]_n$ entsteht. Den Einfluss, den eine **Zugabe von Flüssigkeit** bei der mechanochemischen Synthese auf die Produktbildung ausübt, wurde anhand der Umsetzung von Kupferacetat und Isonicotinsäure (INS) aufgezeigt. Während die Zugabe von neutralen oder basischen Flüssigkeiten zur Bildung von $[Cu(INS)_2(H_2O)_4]$ führt, entsteht hingegen bei Verwendung von Essigsäure oder beim Verzicht auf Zugabe von Flüssigkeit das Produkt $[Cu(INS)_2]_n \cdot n CH_3COOH$. Im Gegenzug dazu wurde belegt, dass die **Desolvatisierung** eines Zweiphasengemisches zur phasenreinen Bildung von $[Cd(MS)(H_2O)]_n$ führt, welches eine 3d-Netzwerkstruktur mit frei zugänglicher Porosität besitzt.

Abschließend wurde in diesem Kapitel untersucht, ob die **Vermahlungsart** bei der mechanochemischen Synthese (d.h. manuell mit Mörser und Pistill oder automatisiert in einer Kugelmühle) einen Einfluss auf die Produktbildung ausübt. Anhand der Umsetzung von Metallchloriden mit 4,4'-Bipyridin wurde gezeigt, dass beide Methoden zur Bildung der gleichen Produkte $[M(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ mit $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ führen und somit kein Einfluss der Vermahlungsart besteht. Die gemessenen Diffraktogramme zeigten zudem, dass diese keinen Einfluss auf die Kristallitgröße der Produkte ausübt.

Einfluss mechanochemischer Syntheseparameter auf die Eigenschaften eines Systems: HKUST-1

Im Kapitel 4.3 wurden diejenigen Syntheseparameter untersucht, die einen Einfluss auf die Eigenschaften des mechanochemischen Produkts ausüben. Anhand der Bildung von HKUST-1 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ wurde zunächst der Einfluss der **Mahlfrequenz** der Kugelmühle systematisch betrachtet und ein Zusammenhang zur resultierenden spezifischen Oberfläche festgestellt. Eine Steigerung der Frequenz führt zu einer zunehmenden spezifischen Oberfläche (SSA) der Probe. Es wurde belegt, dass dies auf eine erhöhte Reaktionstemperatur zurückzuführen ist. Anhand einer systematischen Untersuchung des Einflusses der **Reaktionszeit** wurde festgestellt, dass die mechanochemische Bildung von HKUST-1 über die Kettenstruktur $[\text{Cu}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ verläuft. Durch eine *in situ*-Untersuchung der Reaktion in einem schwebenden Tropfen wurde belegt, dass diese Zwischenstufe nur bei der mechanochemischen Synthese, jedoch nicht bei einer Synthese in Lösung beobachtet werden kann. Eine Untersuchung des Einflusses der **Gegenionen im anorganischen Edukt** auf die Produkteigenschaften zeigt, dass bei der Bildung von HKUST-1 ein verringerter pK_S -Wert der als Nebenprodukt gebildeten Säure in einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche resultiert. Mit Kenntnis all dieser Parameter wurde die mechanochemische Synthese von HKUST-1 in Hinblick auf eine größtmögliche spezifische Oberfläche der Probe optimiert. Durch die Anwendung einer **postsynthetischen**

Aktivierung konnte dieser Wert nochmals mehr als verdoppelt werden. Diese postsynthetische Modifikation beinhaltet eine Porenfunktionalisierung, bei der ungesättigte Metallzentren generiert werden. Durch Essigsäuremoleküle blockierte Mikroporen wurden durch die Aktivierung geleert, woraus eine deutliche Zunahme der Oberfläche der Probe und eine verbesserte **Gasadsorption** resultierte. Zudem wurden synthesebedingte, mesoporöse Agglomerate innerhalb der Probe zerstört, was eine Berechnung der Porengrößenverteilung mittels BJH-Verfahren bestätigte. Ein Vergleich verschiedener **Synthesemethoden** zeigt, dass die Eigenschaften des mechanochemischen Produktes nach Aktivierung vergleichbar sind mit denen einer Probe aus einer kommerziellen, elektrochemischen Darstellung bzw. besser sind als bei einer Synthese in Lösung. Zudem wurde eine **Templat-basierte Synthese** mithilfe von Heteropolysäuren mit Keggin-Struktur untersucht, als deren Ergebnis eine Interkalationsverbindung MPS@HKUST erhalten wird.

Übertragbarkeit der optimierten Synthese: Gasadsorption von MOF-14

In Kap. 4.4 wurde untersucht, ob sich die für HKUST-1 aufgefundenen optimierten Syntheseparameter und die Aktivierungsprozedur auf andere MOFs übertragen lassen. Am Beispiel der strukturanalogen Verbindung MOF-14 $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ wurde gezeigt,

dass auf diesem Weg ebenfalls ein Produkt mit einer deutlich vergrößerten Oberfläche und verbesserten Adsorptionseigenschaften erhalten wird. Somit konnte in dieser Arbeit MOF-14 nicht nur erstmalig mechanochemisch synthetisiert werden, sondern zudem generelle Aktivierungsmöglichkeiten für MOFs aufgezeigt werden, die auf verschiedene Systeme übertragbar sind. Zur Berechnung der Porengrößenverteilung von MOF-14 wurde der für MOFs neuartige DFT-Ansatz getestet und Ergebnisse erhalten, die im Mikroporenbereich in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur und bei Mesoporen mit denen der klassischen BJH-Methode stehen.

8.2 Anwendungen mechanochemisch synthetisierter MOFs

Einlagerung von Gasen

In den Kapiteln 4.3.4 und 4.4 wurde aufgezeigt, wie sich über die mechanochemische Synthese MOFs mit vergrößerter Porosität und somit Beladungskapazität erhalten lassen. Über die Adsorption von Stickstoff wurden mittels BET-Verfahren die spezifischen Oberflächen von HKUST-1 und MOF-14 bestimmt. Der erhaltene Wert für HKUST-1 befindet sich in einem Bereich der höchsten jemals für diese Verbindung experimentell bestimmten Ergebnisse. In einem Vergleich mit anderen mechanochemischen Synthesen ist es das Resultat mit der bislang größten spezifischen Oberfläche für HKUST-1. Durch die Verwendung von Argon als zweitem Adsorbens konnten die Werte reproduziert werden. Die vorgestellten Ergebnisse belegen die hohen Gasadsorptionskapazitäten der mechanochemisch synthetisierten MOFs.

Einlagerung von Flüssigkeiten

Die Einlagerung von Flüssigkeiten in die Poren von MOFs wurde in Kap. 5 anhand der Solvatbildung des Kupferdiisonicotinats $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ untersucht. Es wurde gezeigt, dass verschiedene Lösungsmittelmoleküle interkaliert werden. Die über eine Indizierung der Diffraktogramme erhaltenen Elementarzellen der Solvatstrukturen belegen, dass das MOF einen breathing effect aufweist und seine Gitterparameter an das jeweilige Gastmolekül anpasst. Die maximale Volumenexpansion des MOFs (erreicht bei Octanol und Dioxan) ist mit 8% größer als bislang in der Literatur beschrieben. Die anhand von TA/MS-Untersuchungen berechneten Wirt-Gast-Verhältnisse konnten durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

Einlagerung von Feststoffen

In Kap. 6 wurde die Einlagerung von Feststoffen in die Poren von MOFs anhand der Beladung von HKUST-1 mit pharmazeutischen Wirkstoffen untersucht. Die experimentellen Ergebnisse belegen erstmalig, dass die Poren von HKUST-1 mit den Wirkstoffen Koffein, Lidocain und Nifedipin beladen werden können. Über XRD, Ramanspektroskopie, SAXS und TA/MS werden deutliche Unterschiede zwischen der reinen Ausgangsverbindung und den beladenen Materialien festgestellt. Gasadsorptionsuntersuchungen belegen eine abnehmende Porosität der Materialien nach der Beladung, wobei eine verbleibende Rest-Porosität aufzeigt, dass nur die größten Poren des MOFs gefüllt wurden. Über TA/MS wird ein weiterer qualitativer Nachweis der Interkalation der Wirkstoffe erbracht. Die Höhe

des Temperaturbereichs, indem die Wirkstoffabgabe erfolgt, sowie Verschiebungen in den Ramanspektren, lassen das Vorliegen von Wirt-Gast-Wechselwirkungen vermuten. Durchgeführte Elementaranalysen der beladenen Proben belegen zudem eine deutlich veränderte chemische Zusammensetzung, die in Übereinstimmung mit einer theoretischen Beispielrechnung stehen und die Abschätzung einer sinnvollen Summenformel erlauben.

Einsatz als Katalysator

Die in Kap. 7 vorgestellten Ergebnisse belegen die Eignung mechanochemisch synthetisierter MOFs für katalytische Anwendungen. Anhand der Synthese von Dimethylcarbonat aus Methanol wurde die katalytische Aktivität von HKUST-1 untersucht. Es zeigte sich, dass das Rohprodukt der mechanochemischen Synthese zu einem deutlich besseren Umsatz führt als die aktivierte Probe.

8.3 Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse dieser Arbeit lassen zahlreiche weitere Untersuchungsmöglichkeiten erkennen, auf die aufgebaut werden kann. Dies gilt sowohl für die Möglichkeiten der mechanochemischen Synthese, als auch der Untersuchung weiterer Anwendungsmöglichkeiten. Die entwickelten Synthesen sollten sich durch Verwendung anderer Metallsalze oder Edukte aus dem breiten Spektrum an funktionellen organischen Liganden zur Herstellung zahlreicher metallorganischer Gerüstverbindungen einsetzen lassen. Interessant erscheint dabei der Aspekt Porenfunktionalisierungen durchzuführen und zu untersuchen. Beispielsweise stellt die mechanochemisch hergestellte monomolekulare Komplexverbindung $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ und die abgeleiteten isostrukturellen Verbindungen ideale Metallo-Liganden dar, durch die MOFs mit funktionalisierten Poren in Form von ungesättigten Metallzentren generiert werden könnten. Aussichtsreich erscheint weiterhin der Einsatz von Lanthanoid-haltigen Edukten, aus denen sich durch Anwendung der aufgefundenen Syntheseparameter poröse Strukturen mit interessanten optischen Eigenschaften herstellen lassen könnten. Dieser Aspekt ist eng verknüpft mit weiteren Anwendungspotentialen, wie beispielsweise in der Sensorik oder zur Herstellung schaltbarer Systeme. Zudem erscheinen aufgrund der in ersten Testversuchen erzielten guten Umsatzzraten die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der mechanochemisch hergestellten Materialien vielversprechend. Weitere Charakterisierungen zur Aufklärung des Mechanismus, über den die Katalyse in MOFs vonstattengeht, würden dem Verständnis zum Auffinden von Optimierungsmöglichkeiten dienen. Auch die Beladung mit pharmazeutischen Wirkstoffen wird als ein interessanter Aspekt betrachtet, für den jedoch zunächst Untersuchungen im Bereich der Verträglichkeit von MOFs durchgeführt werden müssten.

Anhang

Mechanochemische Synthesen

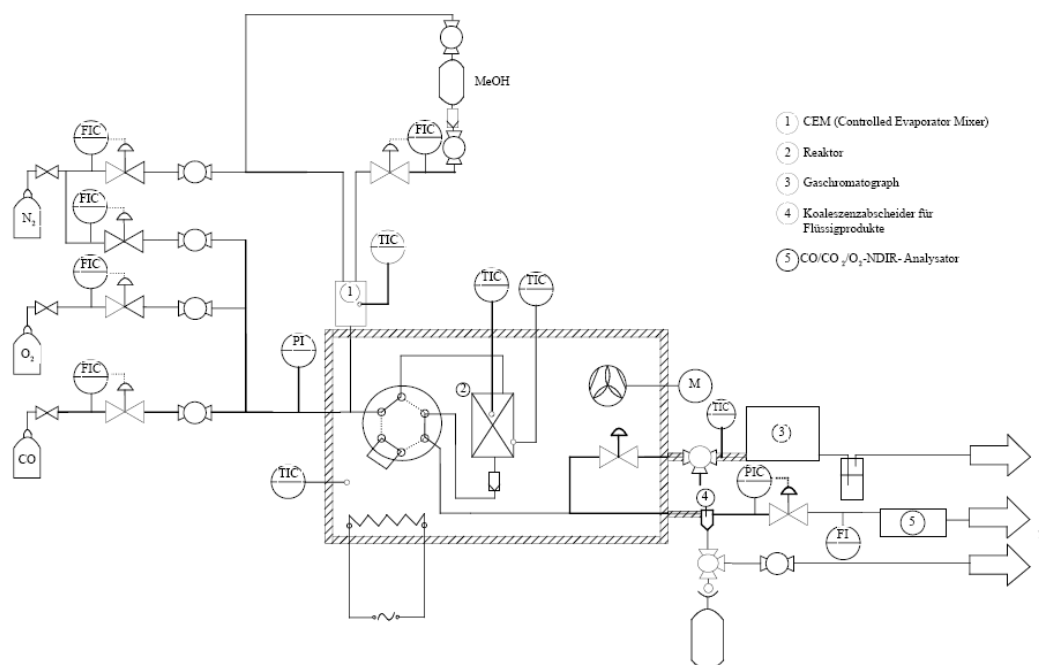
Zusammenfassung der experimentellen Parameter der durchgeführten mechanochemischen Synthesen dieser Arbeit, geordnet nach Metallacetat.

M	m(M) [g]	n(M) [mmol]	L	m(L) [g]	n(L) [mmol]	S	V(S) [ml]	Mahlbecher [ml], Anzahl x \varnothing Kugeln [mm], Zeit [min]/Frequenz[Hz]
Cu	0.568	2.85	INS	0.701	5.69	NaOH	0.9	10, 3 x 10, 15/30
						HAc	0.6	10, 3 x 10, 15/30
						H ₂ O	0.3	10, 3 x 10, 15/30
	0.630	3.16	OS	0.398	3.16	-	-	10, 3 x 10, 10/30
	0.574	2.88	BTC	0.403	1.92	EtOH	1	10, 3 x 10, 25/50
	0.190	0.95	BTB	0.348	0.79	EtOH	0.6	10, 1 x 10, 25/50
	0.651	3.26	PDC bipy	0.545 0.255	3.26 1.63	H ₂ O -	-	10, 3 x 10, 15/30 10, 3 x 10, 10/30
	0.390	1.95	PDC	0.653	3.91	-	-	10, 3 x 10, 15/30
Zn	0.477	2.17	INS	0.535	4.35	NaOH	0.7	10, 3 x 10, 15/30
	0.485	2.21	OS	0.279	2.21	-	-	10, 3 x 10, 10/30
	0.678	3.10	MS	0.322	3.09	-	-	10, 3 x 10, 25/30
Mn	0.345	1.39	INS	0.347	2.82	NaOH	0.4	10, 3 x 10, 15/30
	0.530	2.16	OS	0.273	2.16	-	-	10, 2 x 10, 10/30
	0.356	1.45	MS	0.151	1.45	-	-	10, 3 x 10, 25/30
Co	0.409	1.64	OS	0.207	1.64	-	-	10, 2 x 10, 10/30
	0.421	1.69	INS	0.416	3.38	NaOH	0.6	10, 3 x 10, 15/30
	0.521	2.05	MS	0.213	2.05	-	-	10, 2 x 10, 25/30
	0.362	0.36	MS	0.302	2.90	-	-	10, 2 x 10, 25/30
Cd	0.3500	1.31	INS	0.323	2.62	NaOH	0.4	10, 2 x 10, 15/30
	0.568	2.13	MS	0.222	2.13	-	-	10, 3 x 10, 25/30

Katalytische Untersuchungen

Die Katalysator-Testapparatur zur Synthese von Dimethylcarbonat unter erhöhtem Druck ist in unterer Abbildung schematisch dargestellt. Als Kernstück besitzt diese einen thermisch beheizbaren Reaktor mit einem Reaktionsrohr-Innendurchmesser von 12 mm und einem Katalysatorschüttvolumen von maximal 5 cm³. Um die Reaktor-Temperatur bestimmen zu können, befindet sich in dessen Mittelachse ein verschiebbares Thermoelement. Der Reaktor, die Ventile und die produktführenden Leitungen wurden mittels einer elektrisch beheizten Thermobox und mit Heizmanschetten beheizt (ca 120°C), damit die Reaktionsprodukte vor der Analyse nicht kondensieren. Das Reaktionsgemisch besteht aus Stickstoff N₂ (60 ml/min, 39.5 Vol.%), Kohlenstoffmonoxid CO (60 ml/min, 39.5 Vol.%),

Sauerstoff O_2 (2 ml/min, 1.3 Vol.%) und Methanol (2.6g/h bzw. 30 ml/min, 19.7 Vol. %). Aus diesen Teilstömen ergibt sich ein Gesamtvolumenstrom von $152 \text{ cm}^3/\text{min}$ (9.12 l/h). Die Dosierung der Gase erfolgte für N_2 , CO und O_2 über MFC. Das Methanol wurde durch einen CEM (controlled evaporator mixer, Bronkhorst) dosiert. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches entspricht nicht der Stöchiometrie der Zielreaktion, hat sich jedoch praktisch bewährt, da ein höherer CO-Anteil den Methanol-Umsatz fördert und ein geringer O_2 -Anteil die Selektivität von DMC erhöht. Laut Literaturangaben besteht zwischen CO-Druck und Katalysator-Aktivität ein lineare Abhängigkeit. Der Arbeitsdruck betrug bei (1) 4 bar absolut und bei (2) 3 bar relativ. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 130 - 190°C. Die Reaktion wurde jeweils für eine Stunde isotherm gehalten bevor das nächste T-Intervall (10 bzw. 20 K) eingestellt wurde. Die Messung von HKUST-Probe (1) erfolgte über zwei Tage hinweg. Am Ende des ersten Tages wurde auf 120 °C unter Inertgas abgekühlt und über Nacht gespült. Am zweiten Messtag wurden die Messungen bei 130 °C neu gestartet. Probe (2) wurde einen Tag lang getestet. Die Analyse der Produkte erfolgt bei Normaldruck unter einer Teilung des Gastromes. In einem konstanter Teilgasstrom von 30 ml/min erfolgte die Analyse der C_n -Komponenten mittels eines Gaschromatographen HP 5890 (Hewlett Packard) mit einer HP-Plot/Q-Säule (30 m x 0.53 mm x 40 μm) (FID, Heizregime von 80°C mit 25 k/min auf 160°C, Haltezeit 9.2 min). Der verbleibende Teilgasstrom wurde über einen Koaleszenzfilter (Swagelok) geleitet, wodurch Methanol und Reaktionsprodukte entfernt wurden. Daraus wurden mithilfe von nichtdispersiver IR-Fotometrie wahlweise CO/ CO_2 und mittels einer elektrochemischen Messzelle O_2 analysiert (Kombiinstrument Infracal 50, Saxon Junkalor GmbH).



Schematische Darstellung der Katalysator-Testapparatur zur DMC-Synthese unter Druck.

Literaturverzeichnis

- [1] KINOSHITA, Y. ; MATSUBARA, I. ; HIGUCHI, T. ; SAITO, Y.: The crystal structure of bis(adiponitrilo)copper(I) nitrate. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 32 (1959), Nr. 11, S. 1221–1226
- [2] KUBO, M. ; KISHITA, M. ; KURODA, Y.: Polymer molecules involving coordination links in the crystals of cupric oxalate and related compounds. In: *Journal of Polymer Science* 48 (1960), Nr. 150, S. 467–471
- [3] LEVER, A. B. ; LEWIS, J. ; NYHOLM, R. S.: Pyrazine-metal halide complexes - New types of metal-ligand polymers. In: *Nature* 189 (1961), Nr. 475, S. 58–59
- [4] BAILAR, J. C. J. ; JOLLY, W. L. (Hrsg.): *Preparative Inorganic Reactions*. 1. Ausgabe. Wiley Interscience, 1964. – 1–29 S.
- [5] KITAGAWA, S. ; KITAURA, R. ; NORO, S.: Functional porous coordination polymers. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004), Nr. 18, S. 2334–2375
- [6] YAGHI, O. M. ; LI, G. M. ; LI, H. L.: Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. In: *Nature* 378 (1995), Nr. 6558, S. 703–706
- [7] FÉREY, G.: Hybrid porous solids: Past, present, future. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), Nr. 1, S. 191–214
- [8] MUELLER, U. ; SCHUBERT, M. ; TEICH, F. ; PUETTER, H. ; SCHIERLE-ARNDT, K. ; PASTRÉ, J.: Metal-organic frameworks - Prospective industrial applications. In: *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006), Nr. 7, S. 626–636
- [9] CHUI, S. S. Y. ; LO, S. M. F. ; CHARMANT, J. P. H. ; ORPEN, A. G. ; WILLIAMS, I. D.: A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. In: *Science* 283 (1999), Nr. 5405, S. 1148–1150
- [10] SERRE, C. ; MILLANGE, F. ; THOUVENOT, C. ; NOGUÈS, M. ; MARSOLIER, G. ; LOUËR, D. ; FÉREY, G.: Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$. In: *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), Nr. 45, S. 13519–13526

-
- [11] MELLOTT-DRAZNIEKS, C. ; SERRE, C. ; SURBLÉ, S. ; AUDEBRAND, N. ; FÉREY, G.: Very large swelling in hybrid frameworks: A combined computational and powder diffraction study. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 46, S. 16273–16278
- [12] EDDAOUDI, M. ; KIM, J. ; ROSI, N. ; VODAK, D. ; WACHTER, J. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. In: *Science* 295 (2002), Nr. 5554, S. 469–472
- [13] ROWSELL, J. L. C. ; YAGHI, O. M.: Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004), Nr. 1-2, S. 3–14
- [14] TIAN, Y. Q. ; CAI, C. X. ; JI, Y. ; YOU, X. Z. ; PENG, S. M. ; LEE, G. H.: $[\text{Co}_5(\text{im})_{10} \cdot 2\text{MB}]_{\infty}$: A metal-organic open-framework with zeolite-like topology. In: *Angewandte Chemie International Edition* 41 (2002), Nr. 8, S. 1384–1386
- [15] LIU, Y. L. ; KRAVTSOV, V. C. ; LARSEN, R. ; EDDAOUDI, M.: Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. In: *Chemical Communications* (2006), Nr. 14, S. 1488–1490
- [16] TIAN, Y. Q. ; ZHAO, Y. M. ; CHEN, Z. X. ; ZHANG, G. N. ; WENG, L. H. ; ZHAO, D. Y.: Design and generation of extended zeolitic metal-organic frameworks (ZMOFs): Synthesis and crystal structures of zinc(II) imidazolate polymers with zeolitic topologies. In: *Chemistry - A European Journal* 13 (2007), Nr. 15, S. 4146–4154
- [17] PARK, K. S. ; NI, Z. ; CÔTÉ, A. P. ; CHOI, J. Y. ; HUANG, R. D. ; URIBE-ROMO, F. J. ; CHAE, H. K. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103 (2006), Nr. 27, S. 10186–10191
- [18] HAYASHI, H. ; CÔTÉ, A. P. ; FURUKAWA, H. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Zeolite A imidazolate frameworks. In: *Nature Materials* 6 (2007), Nr. 7, S. 501–506
- [19] CÔTÉ, A. P. ; BENIN, A. I. ; OCKWIG, N. W. ; O'KEEFFE, M. ; MATZGER, A. J. ; YAGHI, O. M.: Porous, crystalline, covalent organic frameworks. In: *Science* 310 (2005), Nr. 5751, S. 1166–1170
- [20] TILFORD, R. W. ; GEMMILL, W. R. ; LOYE, H. C. ; LAVIGNE, J. J.: Facile synthesis of a highly crystalline, covalently linked porous boronate network. In: *Chemistry of Materials* 18 (2006), Nr. 22, S. 5296–5301
- [21] EL-KADERI, H. M. ; HUNT, J. R. ; MENDOZA-CORTÉS, J. L. ; CÔTÉ, A. P. ; TAYLOR, R. E. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. In: *Science* 316 (2007), Nr. 5822, S. 268–272

- [22] KLONTZAS, E. ; TYLIANAKIS, E. ; FROUDAKIS, G. E.: Hydrogen storage in 3D covalent organic frameworks. A multiscale theoretical investigation. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 24, S. 9095–9098
- [23] ROSE, M. ; BÖHLMANN, W. ; SABO, M. ; KASKEL, S.: Element-organic frameworks with high permanent porosity. In: *Chemical Communications* (2008), Nr. 21, S. 2462–2464
- [24] PAPAEFSTATHIOU, G. S. ; MACGILLIVRAY, L. R.: An inverted metal-organic framework with compartmentalized cavities constructed by using an organic bridging unit derived from the solid state. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 41 (2002), Nr. 12, S. 2070–2073
- [25] PAPAEFSTATHIOU, G. S. ; MACGILLIVRAY, L. R.: Inverted metal-organic frameworks: Solid-state hosts with modular functionality. In: *Coordination Chemistry Reviews* 246 (2003), Nr. 1-2, S. 169–184
- [26] FÉREY, G.: Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks...Ecumenism in chemistry. In: *Chemistry of Materials* 13 (2001), Nr. 10, S. 3084–3098
- [27] MASPOCH, D. ; RUIZ-MOLINA, D. ; VECIANA, J.: Old materials with new tricks: Multifunctional open-framework materials. In: *Chemical Society Reviews* 36 (2007), Nr. 5, S. 770–818
- [28] LI, H. ; EDDAOUDI, M. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. In: *Nature* 402 (1999), Nr. 6759, S. 276–279
- [29] BARTHELET, K. ; ADIL, K. ; MILLANGE, F. ; SERRE, C. ; RIOU, D. ; FÉREY, G.: Synthesis, structure determination and magnetic behaviour of the first porous hybrid oxyfluorinated vanado(III)carboxylate: MIL-71 or $V_2^{III}(OH)_2F_2\{O_2C-C_6H_4-CO_2\} \cdot H_2O$. In: *Journal of Materials Chemistry* 13 (2003), Nr. 9, S. 2208–2212
- [30] FORSTER, P. M. ; CHEETHAM, A. K.: Open-framework nickel succinate, $[Ni_7(C_4H_4O_4)_6(OH)_2(H_2O)_2] \cdot 2 H_2O$: A new hybrid material with three-dimensional Ni-O-Ni connectivity. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 41 (2002), Nr. 3, S. 457–459
- [31] EDDAOUDI, M. ; MOLAR, D. B. ; LI, H. L. ; CHEN, B. L. ; REINEKE, T. M. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. In: *Accounts of Chemical Research* 34 (2001), Nr. 4, S. 319–330
- [32] KIM, J. ; CHEN, B. L. ; REINEKE, T. M. ; LI, H. L. ; EDDAOUDI, M. ; MOLAR, D. B. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New examples and simplifying principles for complex structures. In: *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001), Nr. 34, S. 8239–8247

-
- [33] YAGHI, O. M. ; O'KEEFFE, M. ; OCKWIG, N. W. ; CHAE, H. K. ; EDDAOUDI, M. ; KIM, J.: Reticular synthesis and the design of new materials. In: *Nature* 423 (2003), Nr. 6941, S. 705–714
- [34] WELLS, A. F.: *Three-dimensional nets and polyhedra*. New York : Wiley-Interscience, 1977
- [35] ROBSON, R.: A net-based approach to coordination polymers. In: *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (2000), Nr. 21, S. 3735–3744
- [36] O'KEEFFE, M. ; EDDAOUDI, M. ; LI, H. L. ; REINEKE, T. ; YAGHI, O. M.: Frameworks for extended solids: Geometrical design principles. In: *Journal of Solid State Chemistry* 152 (2000), Nr. 1, S. 3–20
- [37] CHEN, B. L. ; EDDAOUDI, M. ; HYDE, S. T. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Interwoven metal-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores. In: *Science* 291 (2001), Nr. 5506, S. 1021–1023
- [38] FÉREY, G.: Building units design and scale chemistry. In: *Journal of Solid State Chemistry* 152 (2000), Nr. 1, S. 37–48
- [39] KHLOBYSTOV, A. N. ; BLAKE, A. J. ; CHAMPNESS, N. R. ; LEMENOVSKII, D. A. ; MAJOUGA, A. G. ; ZYK, N. V. ; SCHRÖDER, M.: Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. In: *Coordination Chemistry Reviews* 222 (2001), S. 155–192
- [40] STEINER, T.: The hydrogen bond in the solid state. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 41 (2002), Nr. 1, S. 48–76
- [41] JANIÁK, C.: A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. In: *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (2000), Nr. 21, S. 3885–3896
- [42] HUNTER, C. A.: Self-assembly of molecular-sized boxes. In: *Angewandte Chemie-International Edition in English* 34 (1995), Nr. 10, S. 1079–1081
- [43] JANIÁK, C.: Engineering coordination polymers towards applications. In: *Dalton Transactions* (2003), Nr. 14, S. 2781–2804
- [44] ROBIN, A. Y. ; FROMM, K. M.: Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. In: *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006), Nr. 15-16, S. 2127–2157
- [45] BIRADHA, K. ; SARKAR, M. ; RAJPUT, L.: Crystal engineering of coordination polymers using 4,4'-bipyridine as a bond between transition metal atoms. In: *Chemical Communications* (2006), Nr. 40, S. 4169–4179

- [46] KONDO, M. ; YOSHITOMI, T. ; SEKI, K. ; MATSUZAKA, H. ; KITAGAWA, S.: Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: $\{[M_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x \text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Co, Ni, Zn). In: *Angewandte Chemie-International Edition* 36 (1997), Nr. 16, S. 1725–1727
- [47] FUJITA, M. ; TOMINAGA, M. ; HORI, A. ; THERRIEN, B.: Coordination assemblies from a Pd(II)-cornered square complex. In: *Accounts of Chemical Research* 38 (2005), Nr. 4, S. 371–380
- [48] RAO, C. N. R. ; NATARAJAN, S. ; VAIDHYANATHAN, R.: Metal carboxylates with open architectures. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004), Nr. 12, S. 1466–1496
- [49] LU, J. Y. ; BABB, A. M.: An extremely stable open-framework metal-organic polymer with expandable structure and selective adsorption capability. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 13, S. 1340–1341
- [50] EVANS, O. R. ; LIN, W. B.: Crystal engineering of NLO materials based on metal-organic coordination networks. In: *Accounts of Chemical Research* 35 (2002), Nr. 7, S. 511–522
- [51] KANG, Y. ; YAO, Y. G. ; QIN, Y. Y. ; ZHANG, J. ; CHEN, Y. B. ; LI, Z. J. ; WEN, Y. H. ; CHENG, J. K. ; HU, R. F.: A novel ligand-unsupported 3D framework polymer of trimeric copper(I) and its NLO property. In: *Chemical Communications* (2004), Nr. 9, S. 1046–1047
- [52] ZHOU, Y. Y. ; YAN, X. P. ; KIM, K. N. ; WANG, S. W. ; LIU, M. G.: Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials. In: *Journal of Chromatography A* 1116 (2006), Nr. 1-2, S. 172–178
- [53] BRANT, J. A. ; LIU, Y. L. ; SAVA, D. F. ; BEAUCHAMP, D. ; EDDAOUDI, M.: Single-metal-ion-based molecular building blocks (MBBs) approach to the design and synthesis of metal-organic assemblies. In: *Journal of Molecular Structure* 796 (2006), Nr. 1-3, S. 160–164
- [54] HUMPHREY, S. M. ; ANGLISS, T. J. P. ; ARANSAY, M. ; CAVE, D. ; GERRARD, L. A. ; WELDON, G. F. ; WOOD, P. T.: Bimetallic metal-organic frameworks containing the $[M(2,x\text{-pdc})_2]^{2-}$ (M = Cu, Pd, Pt; x = 4, 5) building block - Synthesis, structure, and magnetic properties. In: *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 633 (2007), Nr. 13-14, S. 2342–2353
- [55] BANERJEE, R. ; PHAN, A. ; WANG, B. ; KNOBLER, C. ; FURUKAWA, H. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. In: *Science* 319 (2008), Nr. 5865, S. 939–943

- [56] WANG, Z. Q. ; COHEN, S. M.: Tandem modification of metal-organic frameworks by a postsynthetic approach. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 25, S. 4699–4702
- [57] BURROWS, A. D. ; FROST, C. G. ; MAHON, M. F. ; RICHARDSON, C.: Post-synthetic modification of tagged metal-organic frameworks. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 44, S. 8482–8486
- [58] KOH, K. ; WONG-FOY, A. G. ; MATZGER, A. J.: A crystalline mesoporous coordination copolymer with high microporosity. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 4, S. 677–680
- [59] NORO, S. ; KITAGAWA, S. ; YAMASHITA, M. ; WADA, T.: New microporous coordination polymer affording guest-coordination sites at channel walls. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 3, S. 222–223
- [60] KITAGAWA, S. ; NORO, S. ; NAKAMURA, T.: Pore surface engineering of microporous coordination polymers. In: *Chemical Communications* (2006), Nr. 7, S. 701–707
- [61] BURROWS, A. D. ; CASSAR, K. ; MAHON, M. F. ; WARREN, J. E.: The stepwise formation of mixed-metal coordination networks using complexes of 3-cyanoacetylacetate. In: *Dalton Transactions* (2007), Nr. 24, S. 2499–2509
- [62] GHOSH, S. K. ; KITAGAWA, S. ; MACGILLIVRAY, L. R. (Hrsg.): Surface pore engineering of porous coordination polymers. In: *Metal-organic frameworks: Design and application*. 1. Ausgabe. Wiley Interscience, 2010. – 165–192 S.
- [63] GHOSH, S. K. ; BUREEKAWE, S. ; KITAGAWA, S.: A dynamic, isocyanurate-functionalized porous coordination polymer. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 18, S. 3403–3406
- [64] MOON, H. R. ; KIM, J. H. ; SUH, M. P.: Redox-active porous metal-organic framework producing silver nanoparticles from Ag^{I} ions at room temperature. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005), Nr. 8, S. 1261–1265
- [65] HORIKE, S. ; TANAKA, D. ; NAKAGAWA, K. ; KITAGAWA, S.: Selective guest sorption in an interdigitated porous framework with hydrophobic pore surfaces. In: *Chemical Communications* (2007), Nr. 32, S. 3395–3397
- [66] TANAKA, D. ; MASAOKA, S. ; HORIKE, S. ; FURUKAWA, S. ; MIZUNO, M. ; ENDO, K. ; KITAGAWA, S.: Porous coordination polymer with π Lewis acidic pore surfaces, $\{[\text{Cu}_3(\text{CN})_3\{\text{CN}\}_3-(\text{OEt})_3]\cdot 3 \text{ THF}\}_n$. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 28, S. 4628–4631
- [67] SHIMOMURA, S. ; HORIKE, S. ; MATSUDA, R. ; KITAGAWA, S.: Guest-specific function of a flexible undulating channel in a 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane dimer-based porous coordination polymer. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 36, S. 10990–10991

- [68] KESANLI, B. ; LIN, W. B.: Chiral porous coordination networks: Rational design and applications in enantioselective processes. In: *Coordination Chemistry Reviews* 246 (2003), Nr. 1-2, S. 305–326
- [69] VAIDHYANATHAN, R. ; BRADSHAW, D. ; REBILLY, J. N. ; BARRIO, J. P. ; GOULD, J. A. ; BERRY, N. G. ; ROSSEINSKY, M. J.: A family of nanoporous materials based on an amino acid backbone. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 39, S. 6495–6499
- [70] CHEN, B. L. ; OCKWIG, N. W. ; MILLWARD, A. R. ; CONTRERAS, D. S. ; YAGHI, O. M.: High H₂ adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005), Nr. 30, S. 4745–4749
- [71] BEAUVAIS, L. G. ; SHORES, M. P. ; LONG, J. R.: Cyano-bridged Re₆Q₈ (Q = S, Se) cluster-cobalt(II) framework materials: Versatile solid chemical sensors. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 12, S. 2763–2772
- [72] CHO, S. H. ; MA, B. Q. ; NGUYEN, S. T. ; HUPP, J. T. ; ALBRECHT-SCHMITT, T. E.: A metal-organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation. In: *Chemical Communications* (2006), Nr. 24, S. 2563–2565
- [73] KITaura, R. ; ONOYAMA, G. ; SAKAMOTO, H. ; MATSUDA, R. ; NORO, S. ; KITAGAWA, S.: Immobilization of a metallo Schiff base into a microporous coordination polymer. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004), Nr. 20, S. 2684–2687
- [74] SONG, Y. F. ; CRONIN, L.: Postsynthetic covalent modification of metal-organic framework (MOF) materials. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 25, S. 4635–4637
- [75] PRESTIPINO, C. ; REGLI, L. ; VITILLO, J. G. ; BONINO, F. ; DAMIN, A. ; LAMBERTI, C. ; ZECCHINA, A. ; SOLARI, P. L. ; KONGSHAUG, K. O. ; BORDIGA, S.: Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. In: *Chemistry of Materials* 18 (2006), Nr. 5, S. 1337–1346
- [76] KAYE, S. S. ; LONG, J. R.: Matrix isolation chemistry in a porous metal-organic framework: Photochemical substitutions of N₂ and H₂ in Zn₄O[(η⁶-1,4-benzenedicarboxylate)Cr(CO)₃]₃. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 3, S. 806–807
- [77] WANG, Z. Q. ; COHEN, S. M.: Postsynthetic covalent modification of a neutral metal-organic framework. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 41, S. 12368–12369
- [78] TANABE, K. K. ; WANG, Z. Q. ; COHEN, S. M.: Systematic functionalization of a metal-organic framework via a postsynthetic modification approach. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 26, S. 8508–8517

- [79] HWANG, Y. K. ; HONG, D. Y. ; CHANG, J. S. ; JHUNG, S. H. ; SEO, Y. K. ; KIM, J. ; VIMONT, A. ; DATURI, M. ; SERRE, C. ; FÉREY, G.: Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 22, S. 4144–4148
- [80] KITAGAWA, S. ; KONDO, M.: Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 71 (1998), Nr. 8, S. 1739–1753
- [81] KAWANO, M. ; FUJITA, M.: Direct observation of crystalline-state guest exchange in coordination networks. In: *Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007), Nr. 21–24, S. 2592–2605
- [82] SERRE, C. ; MELLOTT-DRAZNIKS, C. ; SURBLÉ, S. ; AUDEBRAND, N. ; FILINCHUK, Y. ; FÉREY, G.: Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks. In: *Science* 315 (2007), Nr. 5820, S. 1828–1831
- [83] LOISEAU, T. ; SERRE, C. ; HUGUENARD, C. ; FINK, G. ; TAULELLE, F. ; HENRY, M. ; BATAILLE, T. ; FÉREY, G.: A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. In: *Chemistry - A European Journal* 10 (2004), Nr. 6, S. 1373–1382
- [84] MILLANGE, F. ; SERRE, C. ; FÉREY, G.: Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: The first Cr^{III} hybrid inorganic-organic microporous solids: Cr^{III}(OH) · {O₂C-C₆H₄-CO₂} · {HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 8, S. 822–823
- [85] ZHAO, X. B. ; XIAO, B. ; FLETCHER, A. J. ; THOMAS, K. M. ; BRADSHAW, D. ; ROSSEINSKY, M. J.: Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5698, S. 1012–1015
- [86] TANAKA, D. ; NAKAGAWA, K. ; HIGUCHI, M. ; HORIKE, S. ; KUBOTA, Y. ; KOBAYASHI, L. C. ; TAKATA, M. ; KITAGAWA, S.: Kinetic gate-opening process in a flexible porous coordination polymer. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 21, S. 3914–3918
- [87] KITAURA, R. ; SEKI, K. ; AKIYAMA, G. ; KITAGAWA, S.: Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 42 (2003), Nr. 4, S. 428–431
- [88] HALDER, G. J. ; KEPERT, C. J. ; MOUBARAKI, B. ; MURRAY, K. S. ; CASHION, J. D.: Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material. In: *Science* 298 (2002), Nr. 5599, S. 1762–1765
- [89] BATTEN, S. R. ; ROBSON, R.: Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 37 (1998), Nr. 11, S. 1460–1494

- [90] REINEKE, T. M. ; EDDAOUDI, M. ; MOLER, D. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Large free volume in maximally interpenetrating networks: The role of secondary building units exemplified by $\text{Tb}_2(\text{ADB})_3[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4 \cdot 16[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 19, S. 4843–4844
- [91] ROWSELL, J. L. C. ; MILLWARD, A. R. ; PARK, K. S. ; YAGHI, O. M.: Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 18, S. 5666–5667
- [92] KESANLI, B. ; CUI, Y. ; SMITH, M. R. ; BITTNER, E. W. ; BOCKRATH, B. C. ; LIN, W. B.: Highly interpenetrated metal-organic frameworks for hydrogen storage. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005), Nr. 1, S. 72–75
- [93] HAFIZOVIC, J. ; BJORGEN, M. ; OLSBYE, U. ; DIETZEL, P. D. C. ; BORDIGA, S. ; PRESTIPINO, C. ; LAMBERTI, C. ; LILLERUD, K. P.: The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 12, S. 3612–3620
- [94] FÉREY, G. ; MELLOTT-DRAZNIKS, C. ; SERRE, C. ; MILLANGE, F. ; DUTOUR, J. ; SURBLÉ, S. ; MARGIOLAKI, I.: A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. In: *Science* 309 (2005), Nr. 5743, S. 2040–2042
- [95] HUPP, J. T. ; POEPPELMEIER, K. R.: Better living through nanopore chemistry. In: *Science* 309 (2005), Nr. 5743, S. 2008–2009
- [96] MORRIS, R. E. ; WHEATLEY, P. S.: Gas storage in nanoporous materials. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 27, S. 4966–4981
- [97] ROWSELL, J. L. C. ; YAGHI, O. M.: Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005), Nr. 30, S. 4670–4679
- [98] DÜREN, T. ; SARKISOV, L. ; YAGHI, O. M. ; SNURR, R. Q.: Design of new materials for methane storage. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 7, S. 2683–2689
- [99] XIAO, B. ; WHEATLEY, P. S. ; ZHAO, X. B. ; FLETCHER, A. J. ; FOX, S. ; ROSSI, A. G. ; MEGSON, I. L. ; BORDIGA, S. ; REGLI, L. ; THOMAS, K. M. ; MORRIS, R. E.: High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 5, S. 1203–1209
- [100] FÉREY, G. ; LATROCHE, M. ; SERRE, C. ; MILLANGE, F. ; LOISEAU, T. ; PERCHERON-GUÉGAN, A.: Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$), MIL-53. In: *Chemical Communications* (2003), Nr. 24, S. 2976–2977

- [101] PANELLA, B. ; HIRSCHER, M. ; PÜTTER, H. ; MÜLLER, U.: Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. In: *Advanced Functional Materials* 16 (2006), Nr. 4, S. 520–524
- [102] WONG-FOY, A. G. ; MATZGER, A. J. ; YAGHI, O. M.: Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 11, S. 3494–3495
- [103] ROSI, N. L. ; ECKERT, J. ; EDDAOUDI, M. ; VODAK, D. T. ; KIM, J. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. In: *Science* 300 (2003), Nr. 5622, S. 1127–1129
- [104] DINCĂ, M. ; LONG, J. R.: Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks with exposed metal sites. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008), Nr. 36, S. 6766–6779
- [105] SENKOVSKA, I. ; KASKEL, S.: High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks Cu₃(btc)₂, Zn₂(bdc)₂dabco, and Cr₃F(H₂O)₂O(bdc)₃. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008), Nr. 1-3, S. 108–115
- [106] MILLWARD, A. R. ; YAGHI, O. M.: Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 51, S. 17998–17999
- [107] LLEWELLYN, P. L. ; BOURRELLY, S. ; SERRE, C. ; VIMONT, A. ; DATURI, M. ; HAMON, L. ; DE WEIRELD, G. ; CHANG, J. S. ; HONG, D. Y. ; HWANG, Y. K. ; JHUNG, S. H. ; FÉREY, G.: High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 14, S. 7245–7250
- [108] MCKINLAY, A. C. ; XIAO, B. ; WRAGG, D. S. ; WHEATLEY, P. S. ; MEGSON, I. L. ; MORRIS, R. E.: Exceptional behavior over the whole adsorption-storage-delivery cycle for NO in porous metal organic frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 31, S. 10440–10444
- [109] PAN, L. ; OLSON, D. H. ; CIEMNOLONSKI, L. R. ; HEDDY, R. ; LI, J.: Separation of hydrocarbons with a microporous metal-organic framework. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 4, S. 616–619
- [110] CHEN, B. L. ; LIANG, C. D. ; YANG, J. ; CONTRERAS, D. S. ; CLANCY, Y. L. ; LOBKOVSKY, E. B. ; YAGHI, O. M. ; DAI, S.: A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 9, S. 1390–1393
- [111] WANG, X. Q. ; LIU, L. M. ; JACOBSON, A. J.: Intercalation of organic molecules into vanadium(IV) benzenedicarboxylate: Adsorbate structure and selective absorption of organosulfur compounds. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 39, S. 6499–6503

- [112] ALAERTS, L. ; KIRSCHHOCK, C. E. A. ; MAES, M. ; VEEN, M. A. d. ; FINSY, V. ; DEPLA, A. ; MARTENS, J. A. ; BARON, G. V. ; JACOBS, P. A. ; DENAYER, J. E. M. ; DE VOS, D. E.: Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium(IV) terephthalate MIL-47. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 46 (2007), Nr. 23, S. 4293–4297
- [113] CHAE, H. K. ; SIBERIO-PÉREZ, D. Y. ; KIM, J. ; GO, Y. ; EDDAOUDI, M. ; MATZGER, A. J. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. In: *Nature* 427 (2004), Nr. 6974, S. 523–527
- [114] MAKSIMCHUK, N. V. ; TIMOFEEVA, M. N. ; MELGUNOV, M. S. ; SHMAKOV, A. N. ; CHESALOV, Y. A. ; DYBTSEV, D. N. ; FEDIN, V. P. ; KHOLDEEVA, O. A.: Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal-substituted polyoxometalates. In: *Journal of Catalysis* 257 (2008), Nr. 2, S. 315–323
- [115] HORCAJADA, P. ; SERRE, C. ; VALLET-REGI, M. ; SEBBAN, M. ; TAULELLE, F. ; FÉREY, G.: Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 36, S. 5974–5978
- [116] HORCAJADA, P. ; SERRE, C. ; MAURIN, G. ; RAMSAHYE, N. A. ; BALAS, F. ; VALLET-REGI, M. ; SEBBAN, M. ; TAULELLE, F. ; FÉREY, G.: Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 21, S. 6774–6780
- [117] HERMES, S. ; SCHRÖTER, M. K. ; SCHMID, R. ; KHODEIR, L. ; MUHLER, M. ; TISSLER, A. ; FISCHER, R. W. ; FISCHER, R. A.: Metal@MOF: Loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005), Nr. 38, S. 6237–6241
- [118] SABO, M. ; HENSCHHEL, A. ; FRÖDE, H. ; KLEMM, E. ; KASKEL, S.: Solution infiltration of palladium into MOF-5: Synthesis, physisorption and catalytic properties. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), Nr. 36, S. 3827–3832
- [119] HENSCHHEL, A. ; GEDRICH, K. ; KRAEHNERT, R. ; KASKEL, S.: Catalytic properties of MIL-101. In: *Chemical Communications* (2008), Nr. 35, S. 4192–4194
- [120] ISHIDA, T. ; NAGAOKA, M. ; AKITA, T. ; HARUTA, M.: Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols. In: *Chemistry - A European Journal* 14 (2008), Nr. 28, S. 8456–8460
- [121] SUH, M. P. ; MOON, H. R. ; LEE, E. Y. ; JANG, S. Y.: A redox-active two-dimensional coordination polymer: Preparation of silver and gold nanoparticles and crystal dynamics on guest removal. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 14, S. 4710–4718

- [122] FUJITA, M. ; KWON, Y. J. ; WASHIZU, S. ; OGURA, K.: Preparation, clathration ability, and catalysis of a 2-dimensional square network material composed of cadmium(II) and 4,4'-bipyridine. In: *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994), Nr. 3, S. 1151–1152
- [123] SCHLICHTE, K. ; KRATZKE, T. ; KASKEL, S.: Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004), Nr. 1-2, S. 81–88
- [124] HORCAJADA, P. ; SURBLÉ, S. ; SERRE, C. ; HONG, D. Y. ; SEO, Y. K. ; CHANG, J. S. ; GRENÈCHE, J. M. ; MARGIOLAKI, I. ; FÉREY, G.: Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. In: *Chemical Communications* (2007), Nr. 27, S. 2820–2822
- [125] HASEGAWA, S. ; HORIKE, S. ; MATSUDA, R. ; FURUKAWA, S. ; MOCHIZUKI, K. ; KINOSHITA, Y. ; KITAGAWA, S.: Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: Selective sorption and catalysis. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 9, S. 2607–2614
- [126] SEO, J. S. ; WHANG, D. ; LEE, H. ; JUN, S. I. ; OH, J. ; JEON, Y. J. ; KIM, K.: A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. In: *Nature* 404 (2000), Nr. 6781, S. 982–986
- [127] QIU, L. G. ; XIE, A. J. ; ZHANG, L. D.: Encapsulation of catalysts in supramolecular porous frameworks: Size- and shape-selective catalytic oxidation of phenols. In: *Advanced Materials* 17 (2005), Nr. 6, S. 689–692
- [128] MÜLLER, M. ; HERMES, S. ; KÄHLER, K. ; BERG, M. W. E. d. ; MUHLER, M. ; FISCHER, R. A.: Loading of MOF-5 with Cu and ZnO nanoparticles by gas-phase infiltration with organometallic precursors: Properties of Cu/ZnO@MOF-5 as catalyst for methanol synthesis. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 14, S. 4576–4587
- [129] INGLESON, M. J. ; BARRIO, J. P. ; GUILBAUD, J. B. ; KHMİYAK, Y. Z. ; ROSS-EINSKY, M. J.: Framework functionalisation triggers metal complex binding. In: *Chemical Communications* (2008), Nr. 23, S. 2680–2682
- [130] WU, C. D. ; HU, A. ; ZHANG, L. ; LIN, W. B.: A homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 25, S. 8940–8941
- [131] CHANDLER, B. D. ; CRAMB, D. T. ; SHIMIZU, G. K. H.: Microporous metal-organic frameworks formed in a stepwise manner from luminescent building blocks. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 32, S. 10403–10412
- [132] CHANDLER, B. D. ; YU, J. O. ; CRAMB, D. T. ; SHIMIZU, G. K. H.: Series of lanthanide-alkali metal-organic frameworks exhibiting luminescence and permanent microporosity. In: *Chemistry of Materials* 19 (2007), Nr. 18, S. 4467–4473

- [133] PELLÉ, F. ; SURBLÉ, S. ; SERRE, C. ; MILLANGE, F. ; FÉREY, G.: Enhanced Eu^{3+} luminescence in a new hybrid material with an open-framework structure. In: *Journal of Luminescence* 122 (2007), S. 492–495
- [134] SABBATINI, N. ; GUARDIGLI, M. ; LEHN, J. M.: Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. In: *Coordination Chemistry Reviews* 123 (1993), Nr. 1-2, S. 201–228
- [135] DE LILL, D. T. ; GUNNING, N. S. ; CAHILL, C. L.: Toward templated metal-organic frameworks: Synthesis, structures, thermal properties, and luminescence of three novel lanthanide-adipate frameworks. In: *Inorganic Chemistry* 44 (2005), Nr. 2, S. 258–266
- [136] HUANG, Y. Q. ; DING, B. ; SONG, H. B. ; ZHAO, B. ; REN, P. ; CHENG, P. ; WANG, H. G. ; LIAO, D. Z. ; YAN, S. P.: A novel 3D porous metal-organic framework based on trinuclear cadmium clusters as a promising luminescent material exhibiting tunable emissions between UV and visible wavelengths. In: *Chemical Communications* (2006), Nr. 47, S. 4906–4908
- [137] SERPAGGI, F. ; LUXBACHER, T. ; CHEETHAM, A. K. ; FÉREY, G.: Dehydration and rehydration processes in microporous rare-earth dicarboxylates: A study by thermogravimetry, thermodiffraction and optical spectroscopy. In: *Journal of Solid State Chemistry* 145 (1999), Nr. 2, S. 580–586
- [138] ZHONG, R. Q. ; ZOU, R. Q. ; XU, Q.: Microporous metal-organic framework zinc(II) imidazole-4,5-dicarboxylate: Four-fold helical structure and strong fluorescent emission. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007), Nr. 1-3, S. 122–127
- [139] GÁNDARA, F. ; ANDRÉS, A. de ; GÓMEZ-LOR, B. ; GUTIÉRREZ-PUEBLA, E. ; IGLESIAS, M. ; MONGE, M. A. ; PROSERPIO, D. M. ; SNEJKO, N.: A rare-earth MOF series: Fascinating structure, efficient light emitters, and promising catalysts. In: *Crystal Growth & Design* 8 (2008), Nr. 2, S. 378–380
- [140] BAUER, C. A. ; TIMOFEEVA, T. V. ; SETTERSTEN, T. B. ; PATTERSON, B. D. ; LIU, V. H. ; SIMMONS, B. A. ; ALLENDORF, M. D.: Influence of connectivity and porosity on ligand-based luminescence in zinc metal-organic frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 22, S. 7136–7144
- [141] CHEN, B. L. ; YANG, Y. ; ZAPATA, F. ; LIN, G. N. ; QIAN, G. D. ; LOBKOVSKY, E. B.: Luminescent open metal sites within a metal-organic framework for sensing small molecules. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 13, S. 1693–1696
- [142] CHEN, B. L. ; WANG, L. B. ; ZAPATA, F. ; QIAN, G. D. ; LOBKOVSKY, E. B.: A luminescent microporous metal-organic framework for the recognition and sensing of anions. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 21, S. 6718–6719

- [143] ZANG, S. Q. ; SU, Y. ; LI, Y. Z. ; NI, Z. P. ; MENG, Q. J.: Assemblies of a new flexible multicarboxylate ligand and d^{10} metal centers toward the construction of homochiral helical coordination polymers: Structures, luminescence, and NLO-active properties. In: *Inorganic Chemistry* 45 (2006), Nr. 1, S. 174–180
- [144] CHU, Q. ; LIU, G. X. ; HUANG, Y. Q. ; WANG, X. F. ; SUN, W. Y.: Syntheses, structures, and optical properties of novel zinc(II) complexes with multicarboxylate and N-donor ligands. In: *Dalton Transactions* (2007), Nr. 38, S. 4302–4311
- [145] RIBAS, J. ; ESCUER, A. ; MONFORT, M. ; VICENTE, R. ; CORTÉS, R. ; LEZAMA, L. ; ROJO, T.: Polynuclear Ni^{II} and Mn^{II} azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior. In: *Coordination Chemistry Reviews* 193-5 (1999), S. 1027–1068
- [146] BELTRAN, L. M. C. ; LONG, J. R.: Directed assembly of metal-cyanide cluster magnets. In: *Accounts of Chemical Research* 38 (2005), Nr. 4, S. 325–334
- [147] WANG, X. Y. ; WANG, Z. M. ; GAO, S.: Constructing magnetic molecular solids by employing three-atom ligands as bridges. In: *Chemical Communications* (2008), Nr. 3, S. 281–294
- [148] MASPOCH, D. ; RUIZ-MOLINA, D. ; WURST, K. ; DOMINGO, N. ; CAVALLINI, M. ; BISCARINI, F. ; TEJADA, J. ; ROVIRA, C. ; VECIANA, J.: A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties. In: *Nature Materials* 2 (2003), Nr. 3, S. 190–195
- [149] MASPOCH, D. ; RUIZ-MOLINA, D. ; VECIANA, J.: Magnetic nanoporous coordination polymers. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004), Nr. 18, S. 2713–2723
- [150] JIA, Q. X. ; WANG, Y. Q. ; YUE, Q. ; WANG, Q. L. ; GAO, E. Q.: Isomorphous Co^{II} and Mn^{II} materials of tetrazolate-5-carboxylate with an unprecedented self-penetrating net and distinct magnetic behaviours. In: *Chemical Communications* (2008), Nr. 40, S. 4894–4896
- [151] BISWAS, C. ; MUKHERJEE, P. ; DREW, M. G. B. ; GÓMEZ-GARCÍA, C. J. ; CLEMENTE-JUAN, J. M. ; GHOSH, A.: Anion-directed synthesis of metal-organic frameworks based on 2-picolinate $Cu(II)$ complexes: A ferromagnetic alternating chain and two unprecedented ferromagnetic fish backbone chains. In: *Inorganic Chemistry* 46 (2007), Nr. 25, S. 10771–10780
- [152] LI, J. R. ; YU, Q. ; SAÑUDO, E. C. ; TAO, Y. ; SON, W. C. ; BU, X. H.: Three-dimensional homospin inorganic-organic ferrimagnet constructed from $(VO_3)_n$ chains linking $\{[5-(\text{Pyrimidin-2-yl})\text{tetrazolato-}(Cu^{II})_{1.5}]^{2+}\}_n$ layers. In: *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 4, S. 1218–1220
- [153] ZHANG, X. X. ; CHUI, S. S. Y. ; WILLIAMS, I. D.: Cooperative magnetic behavior in the coordination polymers $[Cu_3(TMA)_2L_3]$ ($L=H_2O$, pyridine). In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 9, S. 6007–6009

- [154] BONHOMMEAU, S. ; MOLNÁR, G. ; GALET, A. ; ZWICK, A. ; REAL, J. A. ; MCGARVEY, J. J. ; BOUSSEKSOU, A.: One shot laser pulse induced reversible spin transition in the spin-crossover complex $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ at room temperature. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005), Nr. 26, S. 4069–4073
- [155] FÉREY, G. ; MILLANGE, F. ; MORCRETTE, M. ; SERRE, C. ; DOUBLET, M. L. ; GRENÈCHE, J. M. ; TARASCON, J. M.: Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 46 (2007), Nr. 18, S. 3259–3263
- [156] TRANCHEMONTAGNE, D. J. ; HUNT, J. R. ; YAGHI, O. M.: Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. In: *Tetrahedron* 64 (2008), Nr. 36, S. 8553–8557
- [157] HUANG, L. M. ; WANG, H. T. ; CHEN, J. X. ; WANG, Z. B. ; SUN, J. Y. ; ZHAO, D. Y. ; YAN, Y. S.: Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 58 (2003), Nr. 2, S. 105–114
- [158] BIEMMI, E. ; BEIN, T. ; STOCK, N.: Synthesis and characterization of a new metal organic framework structure with a 2D porous system: $(\text{H}_2\text{NEt}_2)_2[\text{Zn}_3(\text{BDC})_4] \cdot 3\text{DEF}$. In: *Solid State Sciences* 8 (2006), Nr. 3-4, S. 363–370
- [159] BAUER, S. ; BEIN, T. ; STOCK, N.: High-throughput investigation and characterization of cobalt carboxy phosphonates. In: *Inorganic Chemistry* 44 (2005), Nr. 16, S. 5882–5889
- [160] STOCK, N. ; BEIN, T.: High-throughput synthesis of phosphonate based inorganic-organic hybrid compounds under hydrothermal conditions. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004), Nr. 6, S. 749–752
- [161] FORSTER, P. M. ; STOCK, N. ; CHEETHAM, A. K.: A high-throughput investigation of the role of pH, temperature, concentration, and time on the synthesis of hybrid inorganic-organic materials. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005), Nr. 46, S. 7608–7611
- [162] FORSTER, P. M. ; THOMAS, P. M. ; CHEETHAM, A. K.: Biphasic solvothermal synthesis: A new approach for hybrid inorganic-organic materials. In: *Chemistry of Materials* 14 (2002), Nr. 1, S. 17–20
- [163] JHUNG, S. H. ; LEE, J. H. ; CHANG, J. S.: Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26 (2005), Nr. 6, S. 880–881
- [164] JHUNG, S. H. ; LEE, J. H. ; YOON, J. W. ; SERRE, C. ; FÉREY, G. ; CHANG, J. S.: Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 1, S. 121–124

- [165] NI, Z. ; MASEL, R. I.: Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 38, S. 12394–12395
- [166] GEDANKEN, A.: Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. In: *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2004), Nr. 2, S. 47–55
- [167] SON, W. J. ; KIM, J. ; KIM, J. ; AHN, W. S.: Sonochemical synthesis of MOF-5. In: *Chemical Communications* (2008), Nr. 47, S. 6336–6338
- [168] HEINICKE, G.: *Tribochemistry*. Berlin : Akademie-Verlag, 1984
- [169] KIPP, S. ; ŠEPELÁK, V. ; BECKER, K. D.: Mechanochemistry. In: *Chemie in Unserer Zeit* 39 (2005), Nr. 6, S. 384–392
- [170] TAKACS, L.: M. Carey Lea, the first mechanochemist. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 16-17, S. 4987–4993
- [171] OSTWALD, W.: *Handbuch der Allgemeinen Chemie, Band I*. Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft mbH, 1919
- [172] TAKACS, L.: Self-sustaining reactions induced by ball milling. In: *Progress in Materials Science* 47 (2002), Nr. 4, S. 355–414
- [173] WIECZOREK-CIUROWA, K. ; GAMRAT, K. ; FELA, K.: Chemical reactions during high-energy ball milling of the $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 - \text{Al}^0$ system. In: *Solid State Ionics* 164 (2003), Nr. 3-4, S. 193–198
- [174] TODA, F.: Solid state organic chemistry: Efficient reactions, remarkable yields, and stereoselectivity. In: *Accounts of Chemical Research* 28 (1995), Nr. 12, S. 480–486
- [175] TANAKA, K. ; TODA, F.: Solvent-free organic synthesis. In: *Chemical Reviews* 100 (2000), Nr. 3, S. 1025–1074
- [176] NICHOLS, P. J. ; RASTON, C. L. ; STEED, J. W.: Engineering of porous π -stacked solids using mechanochemistry. In: *Chemical Communications* (2001), Nr. 12, S. 1062–1063
- [177] BELCHER, W. J. ; LONGSTAFF, C. A. ; NECKENIG, M. R. ; STEED, J. W.: Channel-containing 1D coordination polymers based on a linear dimetallic spacer. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 15, S. 1602–1603
- [178] ORITA, A. ; JIANG, L. S. ; NAKANO, T. ; MA, N. C. ; OTERA, J.: Solventless reaction dramatically accelerates supramolecular self-assembly. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 13, S. 1362–1363
- [179] BALEMA, V. P. ; WIENCH, J. W. ; PRUSKI, M. ; PECHARSKY, V. K.: Solvent-free mechanochemical synthesis of two Pt complexes: $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ and $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 15, S. 1606–1607

- [180] KARKI, S. ; FÁBIÁN, L. ; FRIŠČIĆ, T. ; JONES, W.: Powder x-ray diffraction as an emerging method to structurally characterize organic solids. In: *Organic Letters* 9 (2007), Nr. 16, S. 3133–3136
- [181] LYAKHOV, N. ; GRIGORIEVA, T. ; BARINOVA, A. ; LOMAYEVA, S. ; YELSUKOV, E. ; ULYANOV, A.: Nanosized mechanocomposites and solid solution in immiscible metal systems. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 16-17, S. 5421–5423
- [182] YIN, S. ; YAMAKI, H. ; ZHANG, Q. ; KOMATSU, M. ; WANG, J. ; TANG, Q. ; SAITO, F. ; SATO, T.: Mechanochemical synthesis of nitrogen-doped titania and its visible light induced NO_x destruction ability. In: *Solid State Ionics* 172 (2004), S. 205–209
- [183] SU, D. S. ; RODDATIS, V. ; WILLINGER, M. ; WEINBERG, G. ; KITZELMANN, E. ; SCHLÖGL, R. ; KNÖZINGER, H.: Tribochemical modification of the microstructure of V₂O₅. In: *Catalysis Letters* 74 (2001), Nr. 3-4, S. 169–175
- [184] BIRKE, V. ; MATTIK, J. ; RUNNE, D.: Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 16-17, S. 5111–5116
- [185] BRAGA, D. ; GIAFFREDA, S. L. ; GREPIONI, F. ; PETTERSEN, A. ; MAINI, L. ; CURZI, M. ; POLITO, M.: Mechanochemical preparation of molecular and supra-molecular organometallic materials and coordination networks. In: *Dalton Transactions* (2006), Nr. 10, S. 1249–1263
- [186] GARAY, A. L. ; PICHON, A. ; JAMES, S. L.: Solvent-free synthesis of metal complexes. In: *Chemical Society Reviews* 36 (2007), Nr. 6, S. 846–855
- [187] SHELDON, R. A.: Green solvents for sustainable organic synthesis: State of the art. In: *Green Chemistry* 7 (2005), Nr. 5, S. 267–278
- [188] CLARK, J. H.: Green Chemistry: Challenges and opportunities. In: *Green Chemistry* 1 (1999), Nr. 1, S. 1–8
- [189] HARRIS, K. D. M. ; TREMAYNE, M. ; KARIUKI, B. M.: Contemporary advances in the use of powder X-ray diffraction for structure determination. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 40 (2001), Nr. 9, S. 1626–1651
- [190] MELLOTT-DRAZNIEKS, C. ; DUTOIR, J. ; FÉREY, G. R.: Hybrid organic-inorganic frameworks: Routes for computational design and structure prediction. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004), Nr. 46, S. 6290–6296
- [191] ELENA, B. ; PINTACUDA, G. ; MIFSUD, N. ; EMSLEY, L.: Molecular structure determination in powders by NMR crystallography from proton spin diffusion. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 29, S. 9555–9560
- [192] FRIŠČIĆ, T. ; MACGILLIVRAY, L. R. (Hrsg.): Towards mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: From coordination polymers and lattice inclusion compounds to porous materials. In: *Metal-organic frameworks: Design and application*. 1. Ausgabe. Wiley, 2010. – 267–299 S.

- [193] BRAGA, D. ; CURZI, M. ; GREPIONI, F. ; POLITO, M.: Mechanochemical and solution reactions between AgCH_3COO and $[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2]$ yield three isomers of the coordination network $\{\text{Ag}[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2]^+\}_\infty$. In: *Chemical Communications* (2005), Nr. 23, S. 2915–2917
- [194] PICHON, A. ; LAZUEN-GARAY, A. ; JAMES, S. L.: Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. In: *CrystEngComm* 8 (2006), Nr. 3, S. 211–214
- [195] BOWMAKER, G. A. ; CHAICHIT, N. ; PAKAWATCHAI, C. ; SKELTON, B. W. ; WHITE, A. H.: Solvent-assisted mechanochemical synthesis of metal complexes. In: *Dalton Transactions* (2008), Nr. 22, S. 2926–2928
- [196] FRIŠČIĆ, T. ; TRASK, A. V. ; JONES, W. ; MOTHERWELL, W. D. S.: Screening for inclusion compounds and systematic construction of three-component solids by liquid-assisted grinding. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 45, S. 7546–7550
- [197] TRASK, A. V. ; JONES, W.: Crystal engineering of organic cocrystals by the solid-state grinding approach. In: *Topics in Current Chemistry* 254 (2005), S. 41–70
- [198] NGUYEN, K. L. ; FRIŠČIĆ, T. ; DAY, G. M. ; GLADDEN, L. F. ; JONES, W.: Terahertz time-domain spectroscopy and the quantitative monitoring of mechanochemical cocrystal formation. In: *Nature Materials* 6 (2007), Nr. 3, S. 206–209
- [199] BRAGA, D. ; CURZI, M. ; JOHANSSON, A. ; POLITO, M. ; RUBINI, K. ; GREPIONI, F.: Simple and quantitative mechanochemical preparation of a porous crystalline material based on a 1D coordination network for uptake of small molecules. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006), Nr. 1, S. 142–146
- [200] YOSHIDA, J. ; NISHIKIORI, S. ; KURODA, R.: Formation of 1D and 3D coordination polymers in the solid state induced by mechanochemical and annealing treatments: Bis(3-cyano-pentane-2,4-dionato) metal complexes. In: *Chemistry - A European Journal* 14 (2008), Nr. 34, S. 10570–10578
- [201] ADAMS, C. J. ; CRAWFORD, P. C. ; ORPEN, A. G. ; PODESTA, T. J. ; SALT, B.: Thermal solid state synthesis of coordination complexes from hydrogen bonded precursors. In: *Chemical Communications* (2005), Nr. 19, S. 2457–2458
- [202] ADAMS, C. J. ; COLQUHOUN, H. M. ; CRAWFORD, P. C. ; LUSI, M. ; ORPEN, A. G.: Solid-state interconversions of coordination networks and hydrogen-bonded salts. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 46 (2007), Nr. 7, S. 1124–1128
- [203] ADAMS, C. J. ; KURAWA, M. A. ; LUSI, M. ; ORPEN, A. G.: Solid state synthesis of coordination compounds from basic metal salts. In: *CrystEngComm* 10 (2008), Nr. 12, S. 1790–1795
- [204] PICHON, A. ; JAMES, S. L.: An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends. In: *CrystEngComm* 10 (2008), Nr. 12, S. 1839–1847

- [205] EVA: DiffracPlus. (2005)
- [206] THEISEN, A.: Grüne Chemie im Labor. In: *CAV - Chemie Anlagen Verfahren* (2008), Nr. 3, S. 6–7
- [207] BATH, F.: Planeten-Kugelmøhlen für die Herstellung von Nanopartikeln. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), Nr. 9, S. 1276–1278
- [208] HEEGN, H.: Mills as mechano-reactors. In: *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001), Nr. 12, S. 1529–1539
- [209] BALÁŽ, P.: *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 2008
- [210] FOX, P. G.: Mechanically initiated chemical reactions in solids. In: *Journal of Materials Science* 10 (1975), Nr. 2, S. 340–360
- [211] DEIDDA, C. ; DELOGU, F. ; COCCO, G.: *In situ* characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 16-17, S. 5315–5318
- [212] MANAI, G. ; DELOGU, F. ; SCHIFFINI, L. ; COCCO, G.: Mechanically induced self-propagating combustions: Experimental findings and numerical simulation results. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 16-17, S. 5319–5324
- [213] DELOGU, F. ; DEIDDA, C. ; MULAS, G. ; SCHIFFINI, L. ; COCCO, G.: A quantitative approach to mechanochemical processes. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), Nr. 16-17, S. 5121–5124
- [214] URAKAEV, F. K. ; BOLDYREV, V. V.: Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices - 1. Theory. In: *Powder Technology* 107 (2000), Nr. 1-2, S. 93–107
- [215] URAKAEV, F. K. ; BOLDYREV, V. V.: Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices 2. Applications of the theory. Experiment. In: *Powder Technology* 107 (2000), Nr. 3, S. 197–206
- [216] FRIŠČIĆ, T. ; JONES, W.: Recent advances in understanding the mechanism of co-crystal formation via grinding. In: *Crystal Growth & Design* 9 (2009), Nr. 3, S. 1621–1637
- [217] JAMES, S. L. ; ADAMS, C. J. ; BOLM, C. ; BRAGA, D. ; COLLIER, P. ; FRISCIĆ, T. ; GREPIONI, F. ; HARRIS, K. D. M. ; HYETT, G. ; JONES, W. ; KREBS, A. ; MACK, J. ; MAINI, L. ; ORPEN, A. G. ; PARKIN, I. P. ; SHEAROUSE, W. C. ; STEED, J. W. ; WADDELL, D. C.: Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. In: *Chemical Society Reviews* 41 (2012), Nr. 1, S. 413–447
- [218] RASTOGI, R. P. ; SINGH, N. B.: Solid-state reactivity of picric acid and substituted hydrocarbons. In: *Journal of Physical Chemistry* 72 (1968), Nr. 13, S. 4446–4449

-
- [219] KURODA, R. ; HIGASHIGUCHI, K. ; HASEBE, S. ; IMAI, Y.: Crystal to crystal transformation in the solid state. In: *CrystEngComm* 6 (2004), S. 463–468
- [220] KAUPP, G.: Solid-state molecular syntheses: Complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism. In: *CrystEngComm* (2003), S. 117–133
- [221] CHADWICK, K. ; DAVEY, R. ; CROSS, W.: How does grinding produce co-crystals? Insights from the case of benzophenone and diphenylamine. In: *CrystEngComm* 9 (2007), Nr. 9, S. 732–734
- [222] JAYASANKAR, A. ; SOMWANGTHANAROJ, A. ; SHAO, Z. J. ; RODRÍGUEZ-HORNEDO, N.: Cocrystal formation during cogrinding and storage is mediated by amorphous phase. In: *Pharmaceutical Research* 23 (2006), Nr. 10, S. 2381–2392
- [223] RÖNTGEN, W. C.: Über eine neue Art von Strahlen (vorläufige Mitteilung). In: *Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft Würzburg* (1895), S. 137–147
- [224] SPIESS, L. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden : B.G.Teubner Verlag, 2005
- [225] ALLMANN, R.: *Röntgenpulverdiffraktometrie - Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Zweite, korrigierte und erweiterte Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2003
- [226] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: *The reflection of X-rays by crystals*. 1913. – 428–438 S.
- [227] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* 2 (1918), S. 98–100
- [228] DELGADO, F. S. ; HERNANDEZ-MOLINA, M. ; SANCHI, J. ; RUIZ-PEREZ, C. ; RODRIGUEZ-MARTIN, Y. ; LOPEZ, T. ; LLORET, F. ; JULVE, M.: Synthesis, crystal structure and magnetic properties of two-dimensional malonato-bridged cobalt(II) and nickel(II) compounds. In: *CrystEngComm* 6 (2004), S. 106–111
- [229] 3.0, Mercury: CCDC - Cambridge Crystallographic Data Centre. (2011)
- [230] FAVRE-NICOLIN, V. ; CERNY, R.: FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. In: *Journal of Applied Crystallography* 35 (2002), S. 734–743
- [231] ALTOMARE, A. ; CAMALLI, M. ; CUOCCI, C. ; GIACOVAZZO, C. ; MOLITERNI, A. ; RIZZI, R.: EXPO2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space. In: *Journal of Applied Crystallography* 42 (2009), S. 1197–1202
- [232] WERNER, P. E. ; ERIKSSON, L. ; WESTDAHL, M.: TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. In: *Journal of Applied Crystallography* 18 (1985), S. 367–370

- [233] GLATTER, O. ; KRATKY, O.: *Small angle x-ray scattering*. London : Academic Press, 1982
- [234] ELDER, F. R. ; GUREWITSCH, A. M. ; LANGMUIR, R. V. ; POLLOCK, H. C.: Radiation from electrons in a synchrotron. In: *Physical Review* 71 (1947), Nr. 11, S. 829–830
- [235] FALTA, J. ; MÖLLER, T.: *Forschung mit Synchrotronstrahlung - Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen*. 1. Auflage. Wiesbaden : Vieweg + Teubner Verlag, Springer Fachmedien, 2010
- [236] PARIS, O. ; LI, C. H. ; SIEGEL, S. ; WESELOH, G. ; EMMERLING, F. ; RIESEMEIER, H. ; ERKO, A. ; FRATZL, P.: A new experimental station for simultaneous X-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at BESSY II. In: *Journal of Applied Crystallography* 40 (2007), S. S466–S470
- [237] HAMMERSLEY, A. P. ; SVENSSON, S. O. ; HANFLAND, M. ; FITCH, A. N. ; HAUSERMANN, D.: Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. In: *High Pressure Research* 14 (1996), Nr. 4-6, S. 235–248
- [238] HÜFNER, S.: *Photoelectron spectroscopy - principles and applications*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer,, 1996
- [239] FADINI, A. ; SCHNEPEL, F.-M.: *Schwingungsspektroskopie - Methoden und Anwendungen*. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1985
- [240] VOLKMANN, Hugo (.: *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*. Weinheim : Verlag Chemie, 1972
- [241] HERSCHEL, William: Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 90 (1800), S. 284–292
- [242] COBLENTZ, W. W.: *Investigations of Infra-Red Spectra*. Washington, D.C., Carnegie Institution of Washington, 1905
- [243] RAMAN, C. V.: The Raman effect. Investigation of molecular structure by light scattering. In: *Transactions of the Faraday Society* 25 (1929), S. 0781–0791
- [244] KNOLL, M. ; RUSKA, E.: The Electron Microscope. In: *Zeitschrift Fur Physik* 78 (1932), Nr. 5-6, S. 318–339
- [245] ARDENNE, M. von: The Scanning Electron Microscope. In: *Zeitschrift Fur Physik* 109 (1938), Nr. 9-10, S. 553–572
- [246] MCMULLAN, D. ; THEWLIS, J. ; AGAR, A. W. ; GABOR, D. ; HAINE, M. E. ; LUBSZYNSKI, H. G. ; FEINBERG, R. ; MCMULLAN, D.: An Improved Scanning Electron Microscope for Opaque Specimens. In: *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers-London* 100 (1953), Nr. 75, S. 245–259

-
- [247] OATLEY, C. W.: Scanning Electron Microscope. In: *Science Progress* 54 (1966), Nr. 216, S. 483–495
- [248] DANILATOS, G. D. ; HAWKES, P. W. (Hrsg.): Foundations of environmental scanning electron microscopy. In: *Advances in Electronics and Electron Physics* 71. Academic Press, 1988
- [249] HAUFFE, K. ; MORRISON, S. R.: *Adsorption: eine Einführung in die Probleme der Adsorption*. Berlin : Walter de Gruyter, 1974 (De Gruyter Studienbuch)
- [250] KLOBES, P. ; MEYER, K. ; MUNRO, R. G.: *Porosity and specific surface area measurements for solid materials*. Bd. National Institute of Standards and Technology, Special Publication 960-17. Washington : U.S. Government Printing Office, 2006
- [251] BRUNAUER, S. ; DEMING, L. S. ; DEMING, W. E. ; TELLER, E.: On a theory of the van der Waals adsorption of gases. In: *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940), S. 1723–1732
- [252] SING, K. S. W. ; EVERETT, D. H. ; HAUL, R. A. W. ; MOSCOU, L. ; PIEROTTI, R. A. ; ROUQUEROL, J. ; SIEMIENIEWSKA, T.: Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984). In: *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985), Nr. 4, S. 603–619
- [253] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), S. 309–319
- [254] WALTON, K. S. ; SNURR, R. Q.: Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 27, S. 8552–8556
- [255] DUBININ, A. M. M.: A Study of the Porous Structure of Active Carbons Using a Variety of Methods. In: *Quarterly Reviews* 9 (1955), Nr. 2, S. 101–114
- [256] HORVATH, G. ; KAWAZOE, K.: Method for the Calculation of Effective Pore-Size Distribution in Molecular-Sieve Carbon. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (1983), Nr. 6, S. 470–475
- [257] SAITO, A. ; FOLEY, H. C.: Curvature and Parametric Sensitivity in Models for Adsorption in Micropores. In: *Aiche Journal* 37 (1991), Nr. 3, S. 429–436
- [258] BARRETT, E. P. ; JOYNER, L. G. ; HALENDA, P. P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms. In: *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951), Nr. 1, S. 373–380
- [259] THOMSON, W.: On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. In: *Philosophical Magazine A* 42 (1871), Nr. 282, S. 448–452

- [260] LIPPENS, B. C. ; LINSSEN, B. G. ; DEBOER, J. H.: Studies on Pore Systems in Catalysts .1. The Adsorption of Nitrogen - Apparatus and Calculation. In: *Journal of Catalysis* 3 (1964), Nr. 1, S. 32–37
- [261] RAVIKOVITCH, P. I. ; WEI, D. ; CHUEH, W. T. ; HALLER, G. L. ; NEIMARK, A. V.: Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption. In: *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 19, S. 3671–3679
- [262] TARAZONA, P. ; EVANS, R.: A Simple Density Functional Theory for Inhomogeneous Liquids - Wetting by Gas at a Solid Liquid Interface. In: *Molecular Physics* 52 (1984), Nr. 4, S. 847–857
- [263] SEATON, N. A. ; WALTON, J. P. R. B. ; QUIRKE, N.: A New Analysis Method for the Determination of the Pore-Size Distribution of Porous Carbons from Nitrogen Adsorption Measurements. In: *Carbon* 27 (1989), Nr. 6, S. 853–861
- [264] TARAZONA, P. ; MARCONI, U. M. B. ; EVANS, R.: Phase-Equilibria of Fluid Interfaces and Confined Fluids - Nonlocal Versus Local Density Functionals. In: *Molecular Physics* 60 (1987), Nr. 3, S. 573–595
- [265] LASTOSKIE, C. ; GUBBINS, K. E. ; QUIRKE, N.: Pore-Size Distribution Analysis of Microporous Carbons - a Density-Functional Theory Approach. In: *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), Nr. 18, S. 4786–4796
- [266] MOELLMER, J. ; CELER, E. B. ; LUEBKE, R. ; CAIRNS, A. J. ; STAUDT, R. ; EDDAOUDI, M. ; THOMMES, M.: Insights on adsorption characterization of metal-organic frameworks: A benchmark study on the novel *soc*-MOF. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 129 (2010), Nr. 3, S. 345–353
- [267] WAIZUMI, K. ; TAKUNO, M. ; FUKUSHIMA, N. ; MASUDA, H.: Structures of pyridine carboxylate complexes of cobalt(II) and copper(II). In: *Journal of Coordination Chemistry* 44 (1998), Nr. 3-4, S. 269–279
- [268] SHEN, L. ; LIU, J. G.: Synthesis and crystal structure of zinc(II) complex with isonicotinate containing a three-dimensional hydrogen-bond network. In: *Chinese Journal of Structural Chemistry* 20 (2001), Nr. 4, S. 253–255
- [269] YU, J. H. ; LU, J. ; XU, Y. ; ZHANG, X. ; XU, J. Q.: Supramolecular structures and fluorescence properties of three transition-metal complexes. In: *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006), Nr. 10, S. 3205–3211
- [270] SHEN, L. ; LIU, J. G. ; XU, Y. Z.: Synthesis and crystal structure of a cadmium complex with isonicotinate. In: *Journal of Coordination Chemistry* 55 (2002), Nr. 1, S. 123–127
- [271] BACSA, J. ; EVE, D. ; DUNBAR, K. R.: *catena*-Poly[[diaquacobalt(II)] μ -oxalato]. In: *Acta Crystallographica Section C - Crystal Structure Communications* 61 (2005), S. M58–M60

- [272] SCHMITTLER, H.: Structural principle of disordered copper(II) oxalate ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). In: *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* 10 (1968), S. 581–604
- [273] DEYRIEUX, R. ; BERRO, C. ; PENELOUX, A.: Studies on oxalates of some bivalent metals .3. Crystal-structure of dihydrated manganese, cobalt, nickel and zinc oxalates - Polymorphism of dihydrated cobalt and nickel oxalates. In: *Bulletin De La Societe Chimique De France* (1973), Nr. 1, S. 25–34
- [274] RAY, N. J. ; HATHAWAY, B. J.: The structure of diaquamalonatozinc(II). In: *Acta Crystallographica Section B - Structural Science* 38 (1982), S. 770–773
- [275] POST, M. L. ; TROTTER, J.: Crystal structure of polymeric cadmium(II) malonate monohydrate. In: *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* (1974), Nr. 17, S. 1922–1925
- [276] LEVY, L. W. ; PERROTEY, J. ; VISSER, J. W.: Comparative study of magnesium, zinc, manganese, cobalt and nickel malonates and hydromalonates. 1. Preparation and radiocrystallographical constants. In: *Bulletin De La Societe Chimique De France Partie I-Physicochimie Des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique* (1973), Nr. 9-10, S. 2596–2602
- [277] LEVY, L. W. ; PERROTEY, J. ; VISSER, J. W.: Comparative study of some metal malonates and hydromalonates in magnesium series. In: *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* 277 (1973), Nr. 24, S. 1351–1354
- [278] NAUMOV, P. ; RISTOVA, M. ; SÖPTRAJANOV, B. ; KIM, M. J. ; LEE, H. J. ; NG, S. W.: A rhombohedral polymorph of aqua(malonato)cadmium(II) hydrate. In: *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* 57 (2001), S. M14–M16
- [279] SPEK, A. L.: PLATON - A multipurpose crystallographic tool. (2008)
- [280] SPEK, A. L.: Single-crystal structure validation with the program PLATON. In: *Journal of Applied Crystallography* 36 (2003), S. 7–13
- [281] LU, T. B. ; LUCK, R. L.: Interlocking frameworks. A consequence of enlarging spacers from 4-pyridinecarboxylate to 4-(4-pyridyl)benzoate. In: *Inorganica Chimica Acta* 351 (2003), S. 345–355
- [282] LIN, C. Z. J. ; CHUI, S. S. Y. ; LO, S. M. F. ; SHEK, F. L. Y. ; WU, M. M. ; SUWINSKA, K. ; LIPKOWSKI, J. ; WILLIAMS, I. D.: Physical stability vs. chemical lability in microporous metal coordination polymers: A comparison of $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{INA})](n)$ and $[\text{Cu}(\text{INA})(2)](n)$: $\text{INA}=1,4\text{-(NC}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{)}$. In: *Chemical Communications* (2002), Nr. 15, S. 1642–1643
- [283] LIU, Y. H. ; LU, Y. L. ; TSAI, H. L. ; WANG, J. C. ; LU, K. L.: Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic property of copper(II) coordination networks with chessboard tunnels. In: *Journal of Solid State Chemistry* 158 (2001), Nr. 2, S. 315–319

- [284] EVANS, O. R. ; XIONG, R. G. ; WANG, Z. Y. ; WONG, G. K. ; LIN, W. B.: Crystal engineering of acentric diamondoid metal-organic coordination networks. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 38 (1999), Nr. 4, S. 536–538
- [285] MANNA, S. C. ; RIBAS, J. ; ZANGRANDO, E. ; CHAUDHURI, N. R.: Supramolecular networks of dinuclear copper(II): Synthesis, crystal structure and magnetic study. In: *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007), Nr. 8, S. 2589–2597
- [286] SILEO, E. E. ; RIGOTTI, G. ; RIVERO, B. E. ; BLESÁ, M. A.: Kinetic study of the thermal dehydration of copper(II) dipicolinates: Crystal and molecular structure of Cu(II) (pyridine 2,6-dicarboxylato) di- and trihydrated. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58 (1997), Nr. 7, S. 1127–1135
- [287] FELLONI, M. ; BLAKE, A. J. ; HUBBERSTEY, P. ; WILSON, C. ; SCHRÖDER, M.: Solvent control of supramolecular architectures derived from 4,4'-bipyridyl-bridged copper(II) dipicolinate complexes. In: *Crystal Growth & Design* 9 (2009), Nr. 11, S. 4685–4699
- [288] KAUPP, G. ; SCHMEYERS, J. ; BOY, J.: Waste-free solid-state syntheses with quantitative yield. In: *Chemosphere* 43 (2001), Nr. 1, S. 55–61
- [289] SILEO, E. E. ; BLESÁ, M. A. ; RIGOTTI, G. ; RIVERO, B. E. ; CASTELLANO, E. E.: The crystal chemistry of copper(II) dipicolinates. In: *Polyhedron* 15 (1996), Nr. 24, S. 4531–4540
- [290] SILEO, E. E. ; QUINTEROSRIVERO, M. F. ; RIVERO, B. E. ; RIGOTTI, G. ; BLESÁ, M. A.: Structure and reactivity of copper(II) carboxylates. 1. Copper(II) dipicolinates. In: *Solid State Ionics* 73 (1994), Nr. 1-2, S. 153–159
- [291] WANG, Z. L. ; WEI, L. H. ; NIU, J. Y.: Diaquabis[malonato(1-)- κ^2 O,O']cobalt(II). In: *Acta Crystallographica Section E - Structure Reports Online* 61 (2005), S. M1907–M1908
- [292] CHUNG, K. H. ; HONG, E. ; DO, Y. K. ; MOON, C. H.: Layered, network and chain structures of cadmium(II) malonate: Crystal structure and cadmium-113 nuclear magnetic resonance studies. In: *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* (1996), Nr. 16, S. 3363–3369
- [293] LAWANDY, M. A. ; HUANG, X. Y. ; WANG, R. J. ; LI, J. ; LU, J. Y. ; YUEN, T. ; LIN, C. L.: Two-dimensional coordination polymers with one-dimensional magnetic chains: Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic and thermal properties of $[\text{MCl}_2(4,4'\text{-bipyridine})]_n$ (M = Fe, Co, Ni, Co/Ni). In: *Inorganic Chemistry* 38 (1999), Nr. 23, S. 5410–5414
- [294] MASCIOCCHI, N. ; CAIRATI, P. ; CARLUCCI, L. ; MEZZA, G. ; CIANI, G. ; SIRONI, A.: *Ab-initio* X-ray powder diffraction structural characterization of coordination compounds: Polymeric $[\{\text{MX}_2(\text{bipy})\}_n]$ complexes (M=Ni or Cu; X=Cl or Br; bipy=4,4'-bipyridyl). In: *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* (1996), Nr. 13, S. 2739–2746

- [295] MATLAB R 2012b, mit Unterprogramm asap-data.m. (2012)
- [296] DÜREN, T. ; MILLANGE, F. ; FÉREY, G. ; WALTON, K. S. ; SNURR, R. Q.: Calculating geometric surface areas as a characterization tool for metal-organic frameworks. In: *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 42, S. 15350–15356
- [297] PECH, R. ; PICKARDT, J.: *Catena-triaqua- μ -[1,3,5-benzenetricarboxylato(2-)]-copper(II)*. In: *Acta Crystallographica Section C - Crystal Structure Communications* 44 (1988), S. 992–994
- [298] CHEN, J. X. ; YU, T. ; CHEN, Z. X. ; XIAO, H. P. ; ZHOU, G. Q. ; WENG, L. H. ; TU, B. ; ZHAO, D. Y.: Synthesis and structure of a new 3D porous Cu(II)-benzene-1,3,5-tricarboxylate coordination polymer, $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$. In: *Chemistry Letters* 32 (2003), Nr. 7, S. 590–591
- [299] ZHANG, Q. W. ; WANG, G. X.: Crystal structure of *catena*-[dodecaqua μ – 3-benzene-1,3,5-tricarboxylato) μ_2 -benzene-1,3,5-tricarboxylato)tricopper(II)], $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2$. In: *Zeitschrift Für Kristallographie - New Crystal Structures* 221 (2006), Nr. 1, S. 101–102
- [300] SEO, Y. K. ; HUNDAL, G. ; JANG, I. T. ; HWANG, Y. K. ; JUN, C. H. ; CHANG, J. S.: Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu(II)-trimesate mixture. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009), Nr. 1-3, S. 331–337
- [301] CHEN, W. X. ; WU, S. T. ; LONG, L. S. ; HUANG, R. B. ; ZHENG, L. S.: Construction of a three-fold parallel interpenetration network and bilayer structure based on copper(II) and trimesic acid. In: *Crystal Growth & Design* 7 (2007), Nr. 6, S. 1171–1175
- [302] GASCON, J. ; AGUADO, S. ; KAPTEIJN, F.: Manufacture of dense coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on alpha-alumina. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008), Nr. 1-3, S. 132–138
- [303] YANG, H. ; OREFUWA, S. ; GOUDY, A.: Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ for hydrogen storage. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2011), Nr. 1, S. 37–45
- [304] SCHLESINGER, M. ; SCHULZE, S. ; HIETSCHOLD, M. ; MEHRING, M.: Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (2010), Nr. 1-2, S. 121–127
- [305] RAVIKOVITCH, P. I. ; NEIMARK, A. V.: Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: Equilibrium, pore blocking, and cavitation. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 25, S. 9830–9837
- [306] RIGBY, S. P. ; FLETCHER, R. S.: Experimental evidence for pore blocking as the mechanism for nitrogen sorption hysteresis in a mesoporous material. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 15, S. 4690–4695

- [307] THOMMES, M. ; SMARSLY, B. ; GROENEWOLT, M. ; RAVIKOVITCH, P. I. ; NEIMARK, A. V.: Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 2, S. 756–764
- [308] KLIMAKOW, M. ; KLOBES, P. ; THÜNEMANN, A. F. ; RADEMANN, K. ; EMMERLING, F.: Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. In: *Chemistry of Materials* 22 (2010), Nr. 18, S. 5216–5221
- [309] YUAN, W. B. ; GARAY, A. L. ; PICHON, A. ; CLOWES, R. ; WOOD, C. D. ; COOPER, A. I. ; JAMES, S. L.: Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate). In: *CrystEngComm* 12 (2010), Nr. 12, S. 4063–4065
- [310] ROWSELL, J. L. C. ; YAGHI, O. M.: Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 4, S. 1304–1315
- [311] HARTMANN, M. ; KUNZ, S. ; HIMSL, D. ; TANGERMANN, O. ; ERNST, S. ; WAGENER, A.: Adsorptive separation of isobutene and isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 16, S. 8634–8642
- [312] LEE, H. J. ; CHO, W. ; JUNG, S. ; OH, M.: Morphology-selective formation and morphology-dependent gas-adsorption properties of coordination polymer particles. In: *Advanced Materials* 21 (2009), Nr. 6, S. 674–677
- [313] FARHA, O. K. ; SPOKOYNY, A. M. ; MULFORT, K. L. ; GALLI, S. ; HUPP, J. T. ; MIRKIN, C. A.: Gas-sorption properties of cobalt(II)-carborane-based coordination polymers as a function of morphology. In: *Small* 5 (2009), Nr. 15, S. 1727–1731
- [314] MUELLER, U. H. ; PUETTER, H. ; HESSE, M. ; WESSEL, H.: WO 2005/049892. BASF Aktiengesellschaft, 2005
- [315] BAJPE, S. R. ; KIRSCHHOCK, C. E. A. ; AERTS, A. ; BREYNAERT, E. ; ABSILLIS, G. ; PARAC-VOGT, T. N. ; GIEBELER, L. ; MARTENS, J. A.: Direct observation of molecular-level template action leading to self-assembly of a porous framework. In: *Chemistry - A European Journal* 16 (2010), Nr. 13, S. 3926–3932
- [316] SUN, C. Y. ; LIU, S. X. ; LIANG, D. D. ; SHAO, K. Z. ; REN, Y. H. ; SU, Z. M.: Highly stable crystalline catalysts based on a microporous metal-organic framework and polyoxometalates. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009), Nr. 5, S. 1883–1888
- [317] WEE, L. H. ; BAJPE, S. R. ; JANSSENS, N. ; HERMANS, I. ; HOUTHOOFT, K. ; KIRSCHHOCK, C. E. A. ; MARTENS, J. A.: Convenient synthesis of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ encapsulated Keggin heteropolyacid nanomaterial for application in catalysis. In: *Chemical Communications* 46 (2010), Nr. 43, S. 8186–8188

- [318] WEE, L. H. ; JANSSENS, N. ; BAJPE, S. R. ; KIRSCHHOCK, C. E. A. ; MARTENS, J. A.: Heteropolyacid encapsulated in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ nanocrystals: An effective esterification catalyst. In: *Catalysis Today* 171 (2011), Nr. 1, S. 275–280
- [319] YANG, L. ; NARUKE, H. ; YAMASE, T.: A novel organic/inorganic hybrid nanoporous material incorporating Keggin-type polyoxometalates. In: *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003), Nr. 8, S. 1020–1024
- [320] FURUKAWA, H. ; GO, Y. B. ; KO, N. ; PARK, Y. K. ; URIBE-ROMO, F. J. ; KIM, J. ; O'KEEFFE, M. ; YAGHI, O. M.: Isorecticular expansion of metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals. In: *Inorganic Chemistry* 50 (2011), Nr. 18, S. 9147–9152
- [321] MU, B. ; LI, F. ; WALTON, K. S.: A novel metal-organic coordination polymer for selective adsorption of CO_2 over CH_4 . In: *Chemical Communications* (2009), Nr. 18, S. 2493–2495
- [322] SONNAUER, A. ; HOFFMANN, F. ; FRÖBA, M. ; KIENLE, L. ; DUPPEL, V. ; THOMMES, M. ; SERRE, C. ; FÉREY, G. ; STOCK, N.: Giant pores in a chromium 2,6-naphthalenedicarboxylate open-framework structure with MIL-101 topology. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 48 (2009), Nr. 21, S. 3791–3794
- [323] KLIMAKOW, M. ; KLOBES, P. ; RADEMAN, K. ; EMMERLING, F.: Characterization of mechanochemically synthesized MOFs. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 154 (2012), S. 113–118
- [324] KARRA, J. R. ; GRABICKA, B. E. ; HUANG, Y. G. ; WALTON, K. S.: Adsorption study of CO_2 , CH_4 , N_2 , and H_2O on an interwoven copper carboxylate metal-organic framework (MOF-14). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 392 (2013), S. 331–336
- [325] CHAPMAN, M. E. ; AYYAPPAN, P. ; FOXMAN, B. M. ; YEE, G. T. ; LIN, W. B.: Synthesis, X-ray structures, and magnetic properties of copper(II) pyridinecarboxylate coordination networks. In: *Crystal Growth & Design* 1 (2001), Nr. 2, S. 159–163
- [326] BOLTON, S. ; NULL, G.: Caffeine psychological effects, use and abuse. In: *Journal of Orthomolecular Psychiatry* 10 (1981), Nr. 3, S. 202–211
- [327] BENOWITZ, N. L.: Clinical pharmacology of caffeine. In: *Annual Review of Medicine* 41 (1990), S. 277–288
- [328] COLLINSWORTH, K. A. ; KALMAN, S. M. ; HARRISON, D. C.: Clinical pharmacology of lidocaine as an antiarrhythmic drug. In: *Circulation* 50 (1974), Nr. 6, S. 1217–1230
- [329] HENRY, P. D.: Comparative pharmacology of calcium antagonists: Nifedipine, verapamil and diltiazem. In: *American Journal of Cardiology* 46 (1980), Nr. 6, S. 1047–1058

- [330] WALLER, D. G. ; RENWICK, A. G. ; GRUCHY, B. S. ; GEORGE, C. F.: The first pass metabolism of nifedipine in man. In: *British Journal of Clinical Pharmacology* 18 (1984), Nr. 6, S. 951–954
- [331] THRELFALL, T. L.: Analysis of organic polymorphs - A Review. In: *Analyst* 120 (1995), Nr. 10, S. 2435–2460
- [332] BRITTAİN, H. G.: Polymorphism and solvatomorphism 2006. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 97 (2008), Nr. 9, S. 3611–3636
- [333] CHAN, K. L. A. ; FLEMING, O. S. ; KAZARIAN, S. G. ; VASSOU, D. ; CHRYSSIKOS, G. D. ; GIONIS, V.: Polymorphism and devitrification of nifedipine under controlled humidity: A combined FT-Raman, IR and Raman microscopic investigation. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (2004), Nr. 5, S. 353–359
- [334] TRIGGLE, A. M. ; SHEFTER, E. ; TRIGGLE, D. J.: Crystal structures of calcium channel antagonists: 2,6-dimethyl-3,5-dicarbomethoxy-4-[2-nitro, 3-cyano, 4-(dimethylamino), and 2,3,4,5,6-pentafluorophenyl]-1,4-dihydropyridine. In: *Journal of Medicinal Chemistry* 23 (1980), Nr. 12, S. 1442–1445
- [335] LEITERER, J. ; EMMERLING, F. ; PANNE, U. ; CHRISTEN, W. ; RADEMANN, K.: Tracing coffee tabletop traces. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 15, S. 7970–7978
- [336] WOLF, S. E. ; LEITERER, J. ; KAPPL, M. ; EMMERLING, F. ; TREMEL, W.: Early homogenous amorphous precursor stages of calcium carbonate and subsequent crystal growth in levitated droplets. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 37, S. 12342–12347
- [337] KLIMAKOW, M. ; LEITERER, J. ; KNEIPP, J. ; RÖSSLER, E. ; PANNE, U. ; RADEMANN, K. ; EMMERLING, F.: Combined synchrotron XRD/Raman measurements: In situ identification of polymorphic transitions during crystallization processes. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 13, S. 11233–11237
- [338] BORTOLOTTI, M. ; LONARDELLI, I. ; PEPPONI, G.: Determination of the crystal structure of nifedipine form C by synchrotron powder diffraction. In: *Acta Crystallographica Section B - Structural Science* 67 (2011), S. 357–364
- [339] GUNN, E. ; GUZEI, I. A. ; CAI, T. ; YU, L.: Polymorphism of nifedipine: Crystal structure and reversible transition of the metastable β polymorph. In: *Crystal Growth & Design* 12 (2012), Nr. 4, S. 2037–2043
- [340] KLIMAKOW, M. ; RADEMANN, K. ; EMMERLING, F.: Toward novel pseudopolymorphs of nifedipine: Elucidation of a slow crystallization process. In: *Crystal Growth & Design* 10 (2010), Nr. 6, S. 2693–2698
- [341] CAIRA, M. R. ; ROBBERTSE, Y. ; BERGH, J. J. ; SONG, M. N. ; DE VILLIERS, M. M.: Structural characterization, physicochemical properties, and thermal stability of three crystal forms of nifedipine. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 92 (2003), Nr. 12, S. 2519–2533

-
- [342] BRITTAİN, H. G.: Polymorphism and solvatomorphism 2010. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 101 (2012), Nr. 2, S. 464–484
- [343] PAVEL, I. ; SZEGHALMI, A. ; MOIGNO, D. ; CÎNTA, S. ; KIEFER, W.: Theoretical and pH dependent surface enhanced Raman spectroscopy study on caffeine. In: *Biopolymers (Biospectroscopy)* 72 (2003), Nr. 1, S. 25–37
- [344] EDWARDS, H. G. M. ; MUNSHI, T. ; ANSTIS, M.: Raman spectroscopic characterisations and analytical discrimination between caffeine and demethylated analogues of pharmaceutical relevance. In: *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61 (2005), Nr. 7, S. 1453–1459
- [345] ONO, Y.: Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions. In: *Pure and Applied Chemistry* 68 (1996), Nr. 2, S. 367–375
- [346] RIVETTI, F.: The role of dimethylcarbonate in the replacement of hazardous chemicals. In: *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie* 3 (2000), Nr. 6, S. 497–503
- [347] TUNDO, P. ; SELVA, M.: The chemistry of dimethyl carbonate. In: *Accounts of Chemical Research* 35 (2002), Nr. 9, S. 706–716
- [348] PACHECO, M. A. ; MARSHALL, C. L.: Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive. In: *Energy & Fuels* 11 (1997), Nr. 1, S. 2–29
- [349] DELLEDONNE, D. ; RIVETTI, F. ; ROMANO, U.: Developments in the production and application of dimethylcarbonate. In: *Applied Catalysis A - General* 221 (2001), Nr. 1-2, S. 241–251
- [350] MATSUZAKI, T. ; NAKAMURA, A.: Dimethyl carbonate synthesis and other oxidative reactions using alkyl nitrites. In: *Catalysis Surveys of Japan* 1 (1997), Nr. 1, S. 77–88
- [351] ROMANO, U. ; TESEI, R. ; MAURI, M. M. ; REBORA, P.: Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, carbon monoxide, and oxygen catalyzed by copper compounds. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 19 (1980), Nr. 3, S. 396–403
- [352] KING, S. T.: Reaction mechanism of oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate in Cu-Y zeolite. In: *Journal of Catalysis* 161 (1996), Nr. 2, S. 530–538
- [353] RICHTER, M. ; FAIT, M. J. G. ; ECKELT, R. ; SCHNEIDER, M. ; RADNIK, J. ; HEIDEMANN, D. ; FRICKE, R.: Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure. In: *Journal of Catalysis* 245 (2007), Nr. 1, S. 11–24

-
- [354] ENGELDINGER, J. ; RICHTER, M. ; BENTRUP, U.: Mechanistic investigations on dimethyl carbonate formation by oxidative carbonylation of methanol over a CuY zeolite: an operando SSITKA/DRIFTS/MS study. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), Nr. 7, S. 2183–2191
- [355] REN, Jun ; LIU, Shusen ; LI, Zhong ; XIE, Kechang: Structural feature and catalytic performance of Cu-SiO₂-TiO₂ cogelled xerogel catalysts for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. In: *Catalysis Communications* 12 (2011), Nr. 5, S. 357–361

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Teilziele der Arbeit.	1
2.1	Anstieg der Publikationszahlen über MOFs.	5
2.2	Analoge Bindungswinkel in Zeolithen und ZIFs.	6
2.3	Hybridmaterialien mit offener Gerüststruktur lassen sich anhand der Dimensionalität der anorganischen Komponente einteilen.	7
2.4	Das Prinzip der „vergrößerten Netze“.	8
2.5	Das Prinzip der „scale chemistry“.	9
2.6	Schematische Darstellung von in MOFs auftretenden Wechselwirkungen.	9
2.7	Strukturformeln einiger gebräuchlicher Liganden für die Synthese von MOFs.	10
2.8	Koordinationsarten von Carboxylaten.	11
2.9	Schematische Darstellung des Metallo-Liganden-Ansatzes.	12
2.10	Ein über den ML-Ansatz hergestelltes MOF mit UCMs.	13
2.11	Schematische Darstellung von postsynthetischen Modifikationen.	14
2.12	Darstellung des breathing-Effektes von MIL-53-Al.	15
2.13	Darstellung des Prinzips der isoretikulären Synthese.	16
2.14	Interpenetration in IRMOF-15 und Interweaving in MOF-14.	17
2.15	Schematische Darstellung einiger Eigenschaften und damit verknüpfter Anwendungen von MOFs.	18
2.16	Die möglichen Arten von Lumineszenz in MOFs.	22
2.17	Prinzipien einer idealen (grünen) Synthese.	26
2.18	Unterteilung von mechanochemische Synthesen in drei Kategorien.	27
3.1	Übersicht analytischer Methoden, die zur Ermittlung charakteristischer Eigenschaften von MOFs eingesetzt werden können.	33
3.2	Darstellung eines Röntgenspektrums.	34
3.3	Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallnetzebenen und Herleitung der Bragg'schen Gleichung.	35
3.4	Identifizierung einer Verbindung mittels XRD anhand eines Beispiels.	37
3.5	Vorgehen bei der Strukturlösung aus Pulverdaten	38
3.6	Schematischer Aufbau eines Synchrotrons am Beispiel BESSY II.	41
3.7	Probenhalterung zur Messung beheizbarer rotierender Kapillaren mittels Synchrotron-XRD.	41
3.8	Schematische Darstellung zur simultanen Messung von Synchrotron-XRD und Raman-Spektroskopie an einem schwebenden Tropfen.	42
3.9	Schematische Darstellung der Absorption.	45

3.10	Schematische Darstellung der Raman-Streuung.	46
3.11	Wechselwirkungen zwischen REM und Probe.	47
3.12	Klassifizierung von Physisorptions-Isothermen und Hysteresen.	50
4.1	Beispiele für mechanochemisch synthetisierte metallorganische Verbindungen verschiedener Dimensionalität.	58
4.2	Allgemeine Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Metallacetat-Hydraten mit Isonicotinsäure.	59
4.3	Vergleich der Diffraktogramme der Metall-diisonicotinate und Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	60
4.4	Darstellung des supramolekularen Netzwerks in $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	61
4.5	Allgemeine Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Metallacetat-Hydraten mit Oxalsäure-Dihydrat.	62
4.6	Vergleich der Diffraktogramme der Metall-oxalate und Darstellung einer der linearen Ketten in der Elementarzelle von $[\text{Co}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	62
4.7	Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Nickelchlorid-Hexahydrat mit Oxalsäure-Dihydrat.	63
4.8	Darstellung der zu Ketten verknüpften Oktaeder und des gebildeten supramolekularen Netzwerks in $[\text{Co}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	64
4.9	Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Cu}(\text{Ox})]_n \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ mit den Reflexlagen aus der Pulverdatenbank.	65
4.10	Allgemeine Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Metallacetat-Hydraten mit Malonsäure.	66
4.11	Vergleich der Diffraktogramme der Metall-malonate und Darstellung der Schichtstruktur von $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	67
4.12	Darstellung der beiden nicht äquivalenten Metallionen, ihrer Koordinationsphäre und der Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Co}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	67
4.13	Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat mit Trimesinsäure.	69
4.14	Darstellung von Diffraktogramm und dimerer Untereinheit von HKUST-1.	70
4.15	Darstellung der porösen Netzwerkstruktur in HKUST-1.	70
4.16	Vergleich der Liganden BTC und BTB.	71
4.17	Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat mit 4,4',4"-Benzen-1,3,5-triyl-tribenzoesäure.	71
4.18	Darstellung des Diffraktogramms und der dimeren Untereinheit in MOF-14.	72
4.19	Darstellung der porösen Struktur in MOF-14.	73
4.20	Vergleich der Diffraktogramme bei der thermischen Umwandlung von Kupfer-diisonicotinat.	74
4.21	Darstellung des Porensystems und der Stickstoffisothermen von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$	75
4.22	Substitutionsreaktion der nulldimensionalen Komplexe von $[\text{Cu}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ zur dreidimensionalen Gerüststruktur von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$	76
4.23	Vergleich der Diffraktogramme bei der thermischen Umwandlung von Zink-diisonicotinat.	78
4.24	Substitutionsreaktion der nulldimensionalen Komplexe von $[\text{Zn}(\text{INS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ zur dreidimensionalen Gerüststruktur von $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$	79

4.25	Vergleich der Diffraktogramme von Messung und Strukturlösung sowie arstellung eines Netzwerkes in der Elementarzelle von $[\text{Zn}(\text{INS})_2]_n$	80
4.26	Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat- Monohydrat mit 2,6-Pyridindicarbonsäure und 4,4'-Bipyridin.	81
4.27	Vergleich der Diffraktogramme von Kupfer-dipicolinaten.	81
4.28	Darstellung einer Kette der Untereinheiten in der Elementarzelle von $\{[\text{Cu}_3(\text{PDC})_3(\text{bipy})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{2.25}] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}\}_n$	82
4.29	Schematische Darstellung von Parametern, die bei der mechanochemischen Synthese einen Einfluss auf die Produktbildung ausüben.	83
4.30	Reaktionsgleichungen für die mechanochemischen 1:1- und 1:2-Umsetzungen von Kupferacetat-Monohydrat mit Picolinsäure.	84
4.31	Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Kupferace- tat mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure in Abhängigkeit vom molarem Verhält- nis - Vergleich der Diffraktogramme und Strukturen.	85
4.32	Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Cu}(\text{PDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{PDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	86
4.33	Reaktionsgleichungen für die mechanochemischen 1:1- und 1:2-Umsetzungen von Cobaltacetat-Tetrahydrat mit Malonsäure.	87
4.34	Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Cobaltace- tat mit Malonsäure in Abhängigkeit von deren molarem Verhältnis - Ver- gleich der Diffraktogramme und Strukturen.	88
4.35	Darstellung des supramolekularen Netzwerkes in der Elementarzelle von $[\text{Co}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	88
4.36	Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Kupferace- tat mit Isonicotinsäure in Abhängigkeit von der Zugabe von Flüssigkeit - Vergleich der Diffraktogramme und Strukturen.	90
4.37	Schema der zwei möglichen mechanochemischen Reaktionswege zur Bil- dung von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ über den Grinding-Annealing-Ansatz.	91
4.38	Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Cadmiumacetat- Dihydrat mit Malonsäure.	92
4.39	Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der Umsetzung von Cadmiu- macetat mit Malonsäure in Abhängigkeit von deren Solvatisierungsgrad - Vergleich der Diffraktogramme und Darstellung des Strukturmotivs. . . .	92
4.40	Darstellung der Poren in $[\text{Cd}(\text{MS})(\text{H}_2\text{O})]_n$	93
4.41	Entstehung unterschiedlich hydratisierter Phasen bei Cadmium-malonat in Abhängigkeit von der Temperatur - Vergleich der Diffraktogramme und Gitterparameter.	93
4.42	Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Metallchlorid- Hydraten mit 4,4'-Bipyridin.	94
4.43	Entstehung des gleichen Produkts bei der mechanochemischen Synthe- se in einer Kugelmühle bzw. in einem Mörser - Vergleich der Diffrakto- gramme und Darstellung einer der Schichten in der Elementarzelle von $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$	94
4.44	Vergleich der Diffraktogramme der verschiedenen $[\text{M}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$ und Darstellung der gestapelten Schichten in $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{Cl})_2]_n$	95

4.45	Schematische Darstellung von Parametern, die bei der mechanochemischen Synthese einen Einfluss auf die Eigenschaften eines Produkts ausüben, am Beispiel von HKUST-1.	97
4.46	Vergleich der Diffraktogramme und Stickstoff-Adsorptionsisothermen bei der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 in Abhängigkeit von der Frequenz der Kugelmühle.	98
4.47	Stickstoffadsorptionsisotherme und linearisierte BET-Darstellung der 25 Hz-Probe von HKUST-1 und Bestimmung der spezifischen Oberflächen von Proben verschiedener Frequenzen.	99
4.48	Vergleich der Diffraktogramme bei der mechanochemischen Synthese von HKUST-1 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.	101
4.49	Darstellung der verbundenen Ketten in der Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	101
4.50	Reaktionsgleichung für die mechanochemische Umsetzung von Kupferacetat-Monohydrat mit Trimesinsäure über eine Zwischenstufe.	102
4.51	Schematische Darstellung einer Ultraschallfalle als Probenhalter für Synchrotron-XRD-Messungen in Lösung und Vergleich der Diffraktogramme von HKUST-1.	103
4.52	Vergleich der Diffraktogramme und Stickstoffisothermen der Proben der mechanochemischen Umsetzung von Trimesinsäure mit Kupfer-Formiat bzw. -Nitrat vor und nach Aufreinigung.	104
4.53	Thermoanalytische Untersuchungen an einer 50 Hz-Probe von HKUST-1 als Rohprodukt und nach Aufreinigung.	107
4.54	Vergleich der Diffraktogramme und von Fotos einer 50 Hz-Probe von HKUST-1 als Rohprodukt und nach Aktivierung.	108
4.55	Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen und der daraus mittels BJH-Methode berechneten Größenverteilungen der Mesoporen von HKUST-1 als Rohprodukt und nach Aktivierung.	108
4.56	Vergleich der Diffraktogramme und Ramanspektren von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.	111
4.57	Vergleich der Stickstoff- und Argon-Adsorptionsisothermen von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.	112
4.58	Die mittels BJH-Methode berechneten Größenverteilungen der Mesoporen von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.	112
4.59	REM-Bilder der verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.	113
4.60	Vergleich der Diffraktogramme von mechanochemisch bzw. aus Lösung hergestellten MPS@HKUST-Proben und Darstellung der Elementarzelle von MPS@HKUST.	114
4.61	Möglicher Mechanismus der Templat-basierten Synthese von MPS@HKUST.	115
4.62	Vergleich der Stickstoffisothermen der mittels BET berechneten spezifischen Oberflächen von 30 Hz- und 50 Hz-Proben von MOF-14.	116
4.63	Vergleich der Diffraktogramme von MOF-14 als Rohprodukt und nach Aktivierung.	117
4.64	Vergleich der IR- und Ramanspektren von MOF-14 als Rohprodukt und nach Aktivierung.	118

4.65	Thermoanalytische Untersuchungen von MOF-14 vor und nach Aktivierung.	119
4.66	Stickstoffisothermen, die nach BET berechnete spezifische Oberfläche und die nach BJH berechnete Mesoporengrößenverteilung von MOF-14 vor und nach Aktivierung.	120
4.67	Darstellung der Adsorptionsisothermen, der erhaltenen Fit-Kurven und die über DFT berechnete Mikroporengrößenverteilung von MOF-14 vor und nach Aktivierung.	121
4.68	Vergleich der berechneten Porengrößenverteilung nach BJH- und mit der DTF-Methode für MOF-14-Proben vor und nach Aktivierung.	122
5.1	Überblick der Solventien, die zur Einlagerung in MOFs untersucht wurden.	123
5.2	Entstehung unterschiedlicher Produkte bei der mechanochemischen Umsetzung von Kupferacetat und Isonicotinsäure (INS) in Abhängigkeit von der Art der zugesetzten Flüssigkeit - Vergleich der Diffraktogramme bei der thermischen Umwandlung.	124
5.3	Vergleich der Diffraktogramme bei der mechanochemischen Umsetzung von Kupferacetat und Isonicotinsäure: Rohprodukt, bei Zugabe von Essigsäure und nach Suspendieren in Essigsäure, sowie Vergleich der Elementaranalyse mit theoretischen Werten.	125
5.4	Vergleich der Diffraktogramme und Darstellung der Elementarzelle der Strukturlösung von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$	127
5.5	Vergleich der Diffraktogramme der verschiedenen Solvate von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$ und Darstellung der 021-Ebene in der Formeleinheit.	128
5.6	Darstellung der TG- und DTA-Kurven der verschiedenen Solvate von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n$	130
5.7	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot n \text{CH}_3\text{COOH}$ bei verschiedenen Temperaturen und die zugehörigen TG- und DTA-Messungen.	131
5.8	Darstellung der Ionenstrom-Signale für die m/z-Verhältnisse 43, 45 und 60.	131
5.9	Darstellung des Strukturmotivs, der kubischen Untereinheit sowie der gebildeten Netzwerkstruktur in $[\text{Cu}_2(\text{INS})_3]_n$	132
5.10	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ bei verschiedenen Temperaturen und die zugehörigen TG- und DTA-Messungen.	133
5.11	Darstellung der Ionenstrom-Signale der m/z-Verhältnisse 41, 55 und 56. .	133
5.12	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ bei verschiedenen Temperaturen und die zugehörigen TG- und DTA-Messungen. . . .	134
5.13	Darstellung der Ionenstrom-Signale für m/z 58 und 88.	135
5.14	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n \text{Solvens (S = EtOH, 1-PrOH, i-PrOH)}$ bei verschiedenen Temperaturen.	136
5.15	Vergleich der TG- und DTA-Kurven von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n \text{Solvens (S = EtOH, 1-PrOH, i-PrOH)}$	136
5.16	Vergleich der Ionenstrom-Signale von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n \text{Solvens (S = EtOH, 1-PrOH)}$	137
5.17	Darstellung der Ionenstrom-Signale von $[\text{Cu}(\text{INS})_2]_n \cdot x n \text{i-PrOH}$	138
6.1	Schematische Darstellung der Einlagerung von Koffein in einer Pore von HKUST-1 (Cu-Polyeder: grün, O: rot, N: blau, C: grau, H: weiß).	141

6.2	Überblick der pharmazeutischen Wirkstoffe.	142
6.3	Schema des XRD/Raman-Aufbaus zur Untersuchung des Kristallisationsprozesses von Nifedipin im schwebenden Tropfen.	143
6.4	Schema der beobachteten solvens-abhängigen Nifedipin-Polymorphe. . .	144
6.5	Zwischenstufe, die anhand ihres Ramanspektrums als β -Nifedipin identifiziert wurde.	144
6.6	Vergleich des Nifedipin-DMSO-Solvats mit dem α -Polymorph.	145
6.7	Darstellung der Konformation und Atombenennung in dem neuen 1:1-Solvat Nifedipin-DMSO und dessen Gitterparameter.	145
6.8	Vergleich der gemessenen Diffraktogramme von reinem HKUST und der mit den Wirkstoffen beladenen Proben.	146
6.9	Vergleich der Ramanspektren von reinem HKUST und Koffein mit einer mit dem Wirkstoff beladenen Probe.	147
6.10	Vergleich der Ramanspektren von reinem HKUST und Lidocain mit einer mit dem Wirkstoff beladenen Probe.	147
6.11	Vergleich der Ramanspektren von reinem HKUST und Nifedipin mit einer mit dem Wirkstoff beladenen Probe. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Unterschiede.	148
6.12	Vergleich der Streukurven von reinem HKUST und den mit den Wirkstoffen beladenen Proben.	148
6.13	Vergleich der gemessenen Stickstoff-Isothermen der reinen Ausgangssubstanz HKUST mit den beladenen Proben sowie die Werte für die spezifischen Oberflächen.	149
6.14	Vergleich der TA-Kurven der reinen HKUST-Probe mit den beladenen Proben.	150
6.15	Ionenströmen der m/z-Verhältnisse 56, 57 und 58 bei HKUST-CAF. . . .	151
6.16	Darstellung der erwarteten Fragmentierung des Koffein-Moleküls mit Angabe der Massen.	151
6.17	TA von HKUST-LIDO mit den simultan gemessenen Ionenströmen sowie die erwartete Fragmentierung des Lidocain-Moleküls.	152
7.1	Strukturformel von Dimethylcarbonat.	155
7.2	Darstellung der Untereinheit in HKUST-1.	156
7.3	Reaktionsschema der Synthese von Dimethylcarbonat aus Methanol und die erwarteten Nebenreaktionen.	157
7.4	Vergleich der gemessenen Diffraktogramme und Stickstoff-Isothermen des mechanochemischen Rohprodukts und der aktivierten Probe von HKUST-1. .	158
7.5	Vergleich der Katalyse-Ergebnisse des HKUST-Rohprodukts von Messreihe I und II für den Methanolumsatz, sowie die Selektivitäten für die Neenprodukte.	159
7.6	Vergleich des mechanochemischen Rohprodukts (1) (schwarz) und der Probe nach der katalytischen Testung (1) _{Kat} (rot).	160
7.7	Vergleich der Ergebnisse der Thermoanalyse des HKUST-Rohprodukts mit der Probe nach der katalytischen Testung.	161
7.8	Vergleich der Katalyse-Ergebnisse der beiden HKUST-Proben.	162

8.1	Über die mechanochemische Synthese können metallorganische Verbindungen in allen Dimensionalitäten hergestellt werden.	165
8.2	Mechanochemisch synthetisierte metallorganische Verbindungen mit niedriger Dimensionalität können auf zwei Arten zu Gerüstverbindungen vernetzt werden.	166

Tabellenverzeichnis

2.1	MOFs zur H ₂ -Speicherung.	19
3.1	Liste der verwendeten Chemikalien.	29
3.2	Vergleich von Infrarot- und Raman-Spektroskopie.	44
4.1	Gitterparameter der verschiedenen Metall-diisonicotinate.	61
4.2	Berechnung der Kristallitgrößen der Metall-oxalate.	63
4.3	Gitterparameter der Metall-oxalate.	65
4.4	Gitterparameter der verschiedenen Metall-malonate.	68
4.5	Gitterparameter der verschiedenen [Cu ₃ (L) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	73
4.6	Gitterparameter der verschiedenen Kupfer-diisonicotinate.	77
4.7	Gitterparameter der verschiedenen Zink-diisonicotinate.	79
4.8	Gitterparameter der verschiedenen Kupfer-picolinate.	82
4.9	Gitterparameter der verschiedenen Kupfer-dipicolinate.	86
4.10	Gitterparameter der verschiedenen Cobalt-malonate.	89
4.11	Berechnung der Kristallitgrößen und Angabe der Gitterparameter der verschiedenen [M(bipy)(Cl) ₂] _n	96
4.12	Zusammenhang von Mahlfrequenz, Reaktionstemperatur und spezifischer Oberfläche von mechanochemisch synthetisierten HKUST-1-Proben.	100
4.13	Vergleich experimenteller Werte für die nach BET-Verfahren berechnete spezifische Oberfläche von HKUST-1.	110
4.14	Bestimmung der spezifischen Oberflächen von verschiedenen synthetisierten HKUST-1-Proben.	113
5.1	Vergleich von Elementarzellen aus der Einkristalldatenbank mit der indizierten Elementarzelle von [Cu(INS) ₂] _n · n CH ₃ COOH.	126
5.2	Vergleich der Gitterparameter verschiedener Solvate von [Cu(INS) ₂] _n	127
5.3	Vergleich der indizierten Elementarzellen der Solvate von [Cu(INS) ₂] _n	129
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen, die berechneten Wirt-Gast-Verhältnisse und Vergleich von gemessenen mit theoretischen CHN-Werte für [Cu(INS) ₂] _n · xn (Solvens).	139
6.1	Ergebnisse der Elementaranalysen CHN für die mit den Wirkstoffen beladenen Proben im Vergleich zu reinem HKUST.	153